UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
AUG 10 '59

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN

JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 164 | Mai 1959 | Heft 1

INHALT

Originalarbeiten

From the Department of Physics, Indian Institute of Science, Bangalore-12 (India)

Rajagopal, E. S., Truncation Corrections in Particle Size Analyses (with 2 figures in 3 details and 2 tables) 1

Kirste, E. und *H. Mahl* (Oberkochen), Einfluß der Präparationsmethode auf die statistische Korngrößenverteilung bei feindispersen Stoffen (mit 8 Abbildungen in 10 Einzeldarstellungen) 3

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig

Gärtner, K. und *R. Grießbach*, Oberflächenverhalten thermisch gealterter Kieselgele (mit 5 Abbildungen und 3 Tabellen). 8

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Loránd Universität Budapest (Ungarn)

Buzágh, A., Katharina Udvarhelyi und *Judith Edelényi*, Über die fraktionierende Koagulation der Phenol-Formaldehyd-Harze mit wässerigen Elektrolytlösungen. III (mit 5 Abbildungen und 4 Tabellen) 13

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Loránd Universität Budapest (Ungarn)

Buzágh, A., Katharina Udvarhelyi und *Judith Edelényi*, Über die fraktionierende Koagulation der Phenol-Formaldehyd-Harze mit wässerigen Elektrolytlösungen. IV (mit 3 Abbildungen und 4 Tabellen) 18

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 40 Abbildungen in 52 Einzeldarstellungen und 19 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

INHALT (Fortsetzung)

Aus der Osram GmbH. Berlin

Booß, H. J., Die Kennzeichnung technischer Kolloidgraphite (mit 6 Abbildungen in 13 Einzeldarstellungen) 22

From the Fine Particles Research Section, Armour Research Foundation, Chicago, Illinois (U. S. A.)

Rosinski, J., C. Nagamoto and *A. Ungar*, Adherence of Solid Particles to Flat Sticky Surfaces (with 2 figures and 4 tables) 26

Aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig

Koppelmann, Jan, Über den dynamischen Elastizitätsmodul von Polymethacrylsäuremethylester bei sehr tiefen Frequenzen (mit 6 Abbildungen in 8 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle 31

Aus dem Labor für Hochpolymere, Philipps-Universität, Marburg

Müller, F. H. und *K. Huff*, Veränderungen des dielektrischen Relaxationsspektrums von Hochpolymeren bei Verstreckung und Vorbehandlung. Polycarbonat (mit 3 Abbildungen und 1 Tabelle) 34

Zur Besprechung eingegangene Bücher 37

Referate 37

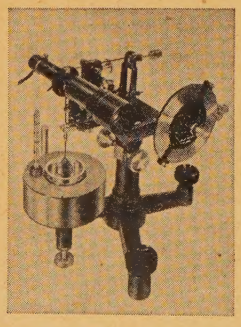
Gesucht werden:

Kolloid-Zeitschrift
Bände 16, 79, 81, 82, 86, 89-95, 99, 100, 109,
135 (evtl. nur Heft 1),
140 (evtl. nur Heft 2-3)

Kolloid-Beihefte
Bände 7, 51-54

Angebote erbeten an:

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt · Holzhofallee 35



KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39
Gertigstraße 31

Interfacial Tensiometer nach Lecomte du Noüy zum Messen der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten

Marburger Diskussionstagungen

Herausgegeben von
Prof. Dr. F. H. Müller – Marburg/Lahn

Band 1: **Fester Zustand der hochpolymeren Substanzen**

1. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 16.-17. 5. 1950 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 120)*

IV, 198 Seiten mit 162 Abb. 1951. Vergriffen

Band 2: **Das Relaxationsverhalten der Materie**

2. Diskussionstagung gehalten zu Marburg vom 2.-4. 10. 1953 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 134)*

IV, 224 Seiten mit 122 Abb. 1953. Kart. DM 24,—

Band 3: **Abhängigkeit der Eigenschaften Hochpolymerer von der Vorgeschichte**

3. Diskussionstagung gehalten zu Bad Nauheim vom 22.-23. 4. 1958 *(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift)*

Etwa IV, 190 Seiten mit 99 Abb. 1959. Kart. ca. DM 28,—. (In Vorbereitung)

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Darmstadt

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 164 | Mai 1959 | Heft 1

From the Department of Physics, Indian Institute of Science, Bangalore-12 (India)

Truncation Corrections in Particle Size Analyses

By E. S. Rajagopal

With 2 figures in 3 details and 2 tables

(Received April 1, 1959)

1. Introduction

Among the many methods available for analysing the particle sizes ($\sim 0 - 10\,\mu$) in emulsions and suspensions only those based on the sedimentation and the microscopic techniques give complete information about the size distribution [*Dallavalle* (1), *Cadle* (2)]. Under practical conditions, these methods suffer from an instrumental error of the truncation type for which no method of correction has been used so far.

The experimental and the theoretical evaluations of the size distributions are based on the number of particles in the various class intervals like 0–1 μ; 1–2 μ, etc., and on the corresponding histograms. Considering the photomicrographic method, the theoretical resolving power of the microscopic system is $\sim 0.3\,\mu$, but under ordinary conditions, the value is 2 to 3 times this value. Further at the high magnifications and the small depth of the field, particles not exactly in focus appear bigger. Thus the experimental measurements in the $0 - 1\,\mu$ range are somewhat uncertain [*Shillaber* (3)]. A similar situation exists in the sedimentation methods, where to record small particles, large intervals of time are required, leading to complications from coagulation, fluid currents, etc.

The theoretical studies of the statistics of the particle size distributions have shown that the sizes follow well a logarithmico-normal distribution (4). The method of fitting the experimental observations to this distribution is with the fractile diagrams which involve the cumulative frequencies. Hence the error in the first class interval ($0 - 1\,\mu$ say) will cause deviations from the linearity of the relation between the fractile y and $\ln \bar{x}$ where $\bar{x}$ is the corresponding upper class limit. In fact the characteristic deviation will be as shown in Fig. 1(a). The deviations beyond $y = \pm 1.5$ are to be neglected since they arise from the nonlinearity of the ordinates in terms of the frequencies (4, 5). The problem is thus to find the parameters of the log-normal distribution ignoring all the observations below a certain size x (usually the upper limit of the first class interval).

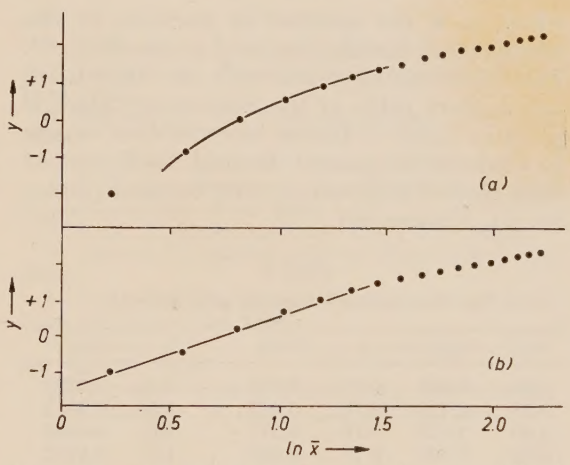


Fig. 1. Fractile plots for (a) the original data of *Jellinek* and *Anson* and (b) the same data after applying the truncation correction

It may be mentioned that with the other size distributions like those of *Rosin-Rammler*, *Mugele* and *Evans*, *Schwarz* and *Bezemer* etc., the error enters as an uncertainty of the total number of particles. In these cases, no theoretical solution of the truncation problem exists and the lognormal equation is definitely superior in that a simple theoretical solution can be given. [For bimodal analysis, see *Kottler* (11).]

2. Adaptation of *Fisher*'s Method

The general problem of truncated distributions has not been solved. But for the special case of a truncated normal distribution with a known point of truncation and large number of observations, *Fisher* (5) has given

a solution. Since the lognormal frequency distribution

$$f(x)\,dx = \frac{dx}{x\,\sigma\sqrt{2\pi}} \exp.\left\{-(\ln x - \ln \xi)^2/2\,\sigma^2\right\}$$

can be carried over into the normal distribution

$$g(u)\,du = \frac{du}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp.\left\{-(x-m)^2/2\,\sigma^2\right\}$$

by the substitution $u = \ln x$, $m = \ln \xi$, one can easily modify *Fisher's* procedure to suit the present problem.

Let x_0 be the given point of truncation. One forms the sample distribution in $\ln x$ with $\ln x_0$ as the origin. If S and SS are respectively the first and the second moments of this transformed distribution, *Fisher* showed that $\ln \xi$, σ and the standard point of truncation ζ are given by

$$\zeta = \varphi(\eta); \qquad \sigma = \gamma(\zeta); \qquad \ln \xi = \ln x_0 - \sigma\,\zeta$$

where n is the number of particles in the transformed distribution, and $\eta = n \cdot SS/2 \cdot S^2$. The functions $\varphi(\eta)$ and $\gamma(\zeta)$ are known (6) and a short table of the numerical values is given in Table 1. Linear interpolation causes an error in the second decimal itself, and at least second differences must be used [*Lanczos* (7), *Nielsen* (8)].

Table 1

The Truncation Functions $\varphi(\eta)$ and $\gamma(\zeta)$

η	$\varphi(\eta)$	η	$\varphi(\eta)$	ζ	$\gamma(\zeta)$
0.56	— 2.851	0.72	— 0.692	— 3.0	0.3328
0.58	2.410	0.74	0.487	2.5	0.3972
0.60	2.073	0.76	0.277	2.0	0.4866
0.62	1.792	0.78	— 0.060	1.5	0.6102
0.64	1.545	0.80	+ 0.168	1.0	0.7776
0.66	1.318	0.82	0.414	— 0.5	0.9909
0.68	1.103	0.84	0.683	0.0	1.2533
0.70	0.896	0.86	+ 0.984	+ 0.5	0.5599
				1.0	1.9043

3. Numerical Examples

To illustrate the power of this method the general theory can be illustrated with two examples from the data of *Jellinek* and *Anson* (9), who have paid attention to this limitation of the microscope. The point of truncation is to be taken as 1.25 μ, the upper limit of the first class and the observations below this must be ignored.

In the first control example (Emulsion D; 28 days old), the mode is $\sim 3\,\mu$ and there are very few particles near 1.5 μ. So the inaccuracy of the observations below 1 μ will not cause sensible errors. Table 2 shows the usual convenient way of analysing the data from which the values of $\ln \xi$, σ and ζ are easily obtained as shown.

One calculates the number of particles below 1.25 μ as 42, compared to the experimental value of 37. In a similar way one calculates for emulsion D:—fresh: $\ln \xi = 1.040$, $\sigma = 0{,}370$, $\zeta = -2.206$; 2 days: 1.020, 0.380, — 2.099; 7 days: 1.033, 0.399, — 2.029; 14 days: 0.989, 0.404, — 1.896; 28 days: 1.015, 0.381; — 2.079. It can be verified that the measured number of particles of size $< 1.25\,\mu$ and the calculated values agree within the usual statistical tolerances, as may be expected. The fractile plots are also linear.

Table 2

Computing origin $= \ln 1.25 = 0.2231$; class length $= 0.2$

Class mid-point t_j	$t_j = 0.2231 + 0.1\,\omega_j$ w_j	w_j^2	Number of particles D^{28}	C^{14}	Size range μ
					1.250 to
0.3231	1	1	119	213	1.527
0.5231	3	9	184	333	1.865
0.7231	5	25	322	563	2.277
0.9231	7	49	424	465	2.782
1.1231	9	81	465	245	3.398
1.3231	11	121	340	130	4.150
1.5231	13	169	238	90	5.069
1.7231	15	225	83	57	6.191
1.9231	17	289	5	29	7.561
2.1231	19	361	3	17	9.236
2.3231	21	441	1	4	11.28
2.5231	23	529	—	13	13.78
2.7231	25	625	—	4	16.83
2.9231	27	729	1	2	20.6

Emulsion D: $n = 2185$

$S = 17{,}703 \times 0.1$; $SS = 172{,}001 \times 0.1^2$
$\eta = 2185 \times 1720/2 \times 1770^2 = 0.5996$
$\zeta = \varphi(\eta) = -2.079$; $\gamma(\zeta) = 0.4704$
$\sigma = 1770 \times 0.4704/2185 = 0.3811$
$\ln \xi = 0.2231 + 2.079 \times 0.3811 = 1.0154$

Emulsion C: $n = 2165$

$\zeta = 14{,}295 \times 0.1$; $SS = 130{,}797 \times 0.1^2$
$\eta = 2165 \times 1308/2 \times 1430^2 = 0.6929$
$\zeta = \varphi(\eta) = -0.969$; $\gamma(\zeta) = 0.7886$
$\sigma = 1430 \times 0.7886/2165 = 0.5207$
$\ln \xi = 0.2231 + 0.969 \times 0.5207 = 0.7276$

The second example (Emulsion C; 14 days) has a large number of particles near 1.5 μ and so the truncation errors are expected to be large. Fig. 1 (a) shows the fractile plot of the original data. There is a characteristic downward slope in the 10–50% region and the deviations are more than the statistical ones. The *Fisher-Hald* analysis given in Table 2, shows that $\sim 17\%$ of the total number of particles ($2165 \times 16.63/83.37 = 432$) are below 1.25 μ. The corrected fractile plot Fig. 1 (b), shows the desired linearity. Fig. 2 presents the frequency distribution ($\ln \xi = 0.728$, $\sigma = 0.521$) and compares it with the uncorrected histograms. It is obvious

that very considerable errors in the distribution occur if the data are not corrected for the truncation effects.

For Emulsion *C*, the corrected values are:—fresh: $\ln \xi = 0{,}633$, $\sigma = 0.611$, $\zeta = -0.670$; 2 days: 0.642, 0.629—0.667; 7 days: 0.750, 0.617, — 0.886; 14 days: 0.728, 0.521, — 0.969.

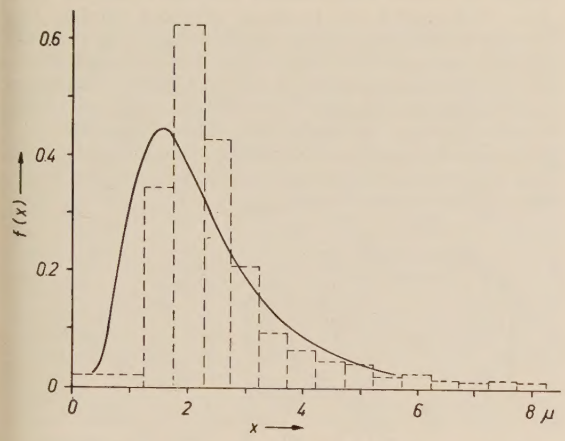


Fig. 2. Comparison of the corrected frequency distribution (full line) with the original histograms of *Jellinek* and *Anson* (broken line)

Many of the data reported in the literature (eg. 10) suffer from this truncation error. Unless the data are correctly analysed, serious discrepancies can arise in discussing these observations.

Acknowledgements

The author heartily thanks Professor *R. S. Krishnan* and Dr. *V. S. Venkatasubramanian* for their guidance and encouragement.

Summary

The experimental methods of determining the particle size distributions suffer from truncation errors, e.g., the failure of the optical resolution below 1 μ, which prevent the correct analyses of the data. The theoretical corrections to the problem can be given only in the case of the logarithmiconormal distribution where the correction is obtained by modifying the *Fisher-Hald* solution. Illustrative numerical examples are given for the procedure of analysing the data.

Zusammenfassung

Die experimentelle Methode zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen ist eingeschränkt durch gewisse Unvollständigkeit in Erfassung aller notwendigen Größen („Verstümmelungsfehler"), z. B. auf Grund der Abnahme der optischen Auflösung unterhalb von 1 μ, die die exakten Analysen der Meßdaten verhindern. Die theoretische Berichtigung des Problems kann nur für die logarithmische Normalverteilung angegeben werden, womit eine Korrektur durch Modifizierung der *Fisher-Hald*schen Lösung erreicht wird. Es werden Zahlenbeispiele für die Ausführung der Korrektur gegeben.

References

1) *Dallavalle, J. M.*, Micromeritics (New York 1948).
2) *Cadle, R. D.*, Particle Size Determinations (New York 1955).
3) *Shillaber, C. P.*, Photomicrography (New York 1944).
4) *Rajagopal, E. S.*, Kolloid-Z. **162**, 85 (1959).
5) *Hald, A.*, Statistical Theory with Engineering Applications (New York 1952).
6) *Hald, A.*, Statistical Tables (New York 1952).
7) *Lanczos, C.*, Applied Analysis, Chap.V (New York 1956).
8) *Nielsen, K. L.*, Methods in Numerical Analysis, Chap. III (New York 1956).
9) *Jellinek, H. H. G.* and *H. A. Anson*, J. Soc. Chem. Ind. **69**, 229 (1950).
10) *Sibree, J. O.*, Trans. Faraday Soc. **27**, 161 (1931).
11) *Kottler, F.*, J. Phys. Chem. **56**, 442 (1952).

Einfluß der Präparationsmethode auf die statistische Korngrößenverteilung bei feindispersen Stoffen[1])

Von E. Kirste und H. Mahl (Oberkochen)[2])

Mit 8 Abbildungen in 10 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 21. März 1959)

Für zahlreiche Probleme, die feindisperse Stoffe betreffen, interessiert die Größe und Form der Einzelpartikel, da gerade verschiedene physikalische und chemische Eigenschaften, wie etwa das Adsorptionsvermögen oder das Reaktionsvermögen, sehr stark vom Zerteilungsgrad der Stoffe abhängen. Zur Charakterisierung des Zerteilungsgrades wird häufig die Größenverteilungskurve der feindispersen Substanz herangezogen, die mehr oder weniger zuverlässig durch verschiedene indirekte Methoden, wie Sedimentation, oder aber auf direktem Wege mittels licht- oder elektronenmikroskopischer Aufnahmen bestimmt werden. Es besteht kein Zweifel, daß die zuverlässigsten Werte mit der direkten Methode erhalten werden können, da diese Methode nicht nur Angaben über die Größen

[1]) Vorgetragen auf dem 4. Internationalen Kongreß für Elektronenmikroskopie, Berlin, September 1958.

[2]) Abt. für Elektronenoptik, Carl Zeiß, Oberkochen/Württ.

der Einzelteilchen, sondern auch über deren Form liefert. Besondere Bedeutung kommt dabei der elektronenmikroskopischen Abbildung zu, da die interessierenden, feindispersen Stoffe meist in sublichtmikroskopischer Feinheit vorliegen.

Für eine erfolgreiche elektronenmikroskopische Untersuchung ist die Wahl der Präparationsmethode von wesentlicher Bedeutung, da selbstverständlich nur dann Aussagen über die Größenverteilung der Einzelpartikel gewonnen werden können, wenn auf dem elektronenmikroskopischen Präparat die Substanz in einer solchen Verteilung vorliegt, daß die einzelnen Partikel möglichst getrennt erkannt werden können und daß außerdem die auf dem Objektträger zur Darstellung kommenden Partikel einen guten repräsentativen Querschnitt der untersuchten feindispersen Substanz darstellen (1). Diese Bedingung ist oft nicht leicht zu erfüllen, da gerade die Partikel von feinzerteilten Stoffen sehr stark zu Agglomerationen neigen, die eine Auswertung unmöglich machen. Es gibt zwar auch Materialien, die bereits beim einfachen Aufstäuben oder Aufreiben auf den Objektträger oder beim Auftrocknen einer Objektsuspension gute Präparate liefern. Häufig treten aber starke Agglomerationen auf, die bei Suspensionspräparaten z. T. erst beim Eintrocknen der Suspensionsflüssigkeit auf dem Objektträger entstehen. Maßnahmen zur Vermeidung solcher Agglomerationen stellen besonders Ultraschall-Methoden dar, z. B. die Ultraschallvernebelung nach *Kehler* (2), oder das Eintrocknen eines Suspensionstropfens im Ultraschallfeld (3).

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, zu prüfen, ob bei verschiedenen Präparationsmethoden, die bei ein und demselben Präparat scheinbar eine brauchbare Partikelverteilung liefern, auch wirklich die gleiche Korngrößenverteilung resultiert oder ob Einflüsse vorhanden sein können, die zu Fälschungen der Ergebnisse führen.

Wir haben für diese Versuche nach verschiedenen Präparationsverfahren immer mehrere Objektträger belegt und dann jeweils so viele elektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt, daß für eine Präparationsmethode auf den Bildern mindestens 2–3000 Einzelpartikel vorlagen. Damit läßt sich eine Korngrößenverteilung genügend genau ermitteln[3]). Die Auswertung der Aufnahmen geschah mit Hilfe eines Teilchengrößenzählgerätes nach *Endter* (4).

[3]) Bei wiederholten Auswertungen lagen die Abweichungen in der Größenordnung von 1%.

Der schematische Aufbau des Gerätes ist in Abb. 1 wiedergegeben. Eine Irisblende, die von einer Seite beleuchtet wird, wird durch eine Linse in der Ebene einer Glasscheibe abgebildet, auf die die auszuwertende elektronenmikroskopische Aufnahme als 18 × 24 Vergrößerung gelegt wird. Auf der elektronenmikroskopischen Aufnahme erscheint dann ebenfalls der scharf begrenzte runde Lichtfleck. Er kann durch Verstellen der Irisblende in seinem Durchmesser mit den einzelnen Teilchen flächengleich zur Deckung gebracht werden. Die verschiedenen Durchmesser der Irisblende sind über ein Getriebe und einen Kollektor mit Zählwerken verbunden, so daß jedem Zählwerk ein bestimmtes Öffnungsintervall zugeordnet ist. Zur Zählung wird ein Fußkontakt betätigt, wobei das dem betreffenden Blendendurchmesser zugeordnete Zählwerk anspricht und außerdem das gezählte Teilchen markiert wird, um eine Mehrfachzählung auszuschließen.

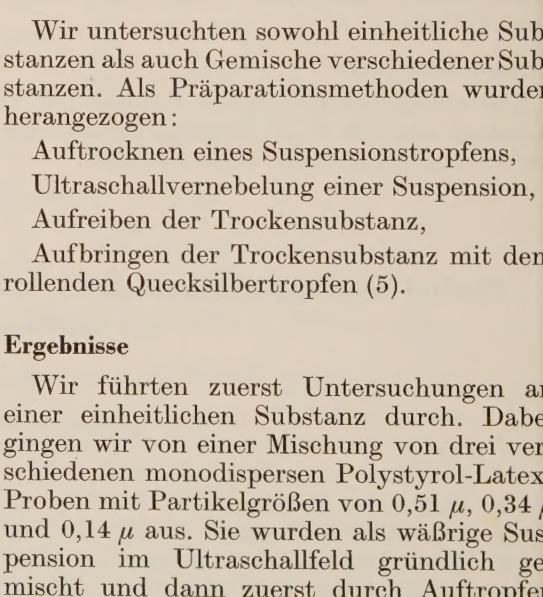


Abb. 1. Prinzip des Teilchengrößenzählers

Wir untersuchten sowohl einheitliche Substanzen als auch Gemische verschiedener Substanzen. Als Präparationsmethoden wurden herangezogen:

Auftrocknen eines Suspensionstropfens,

Ultraschallvernebelung einer Suspension,

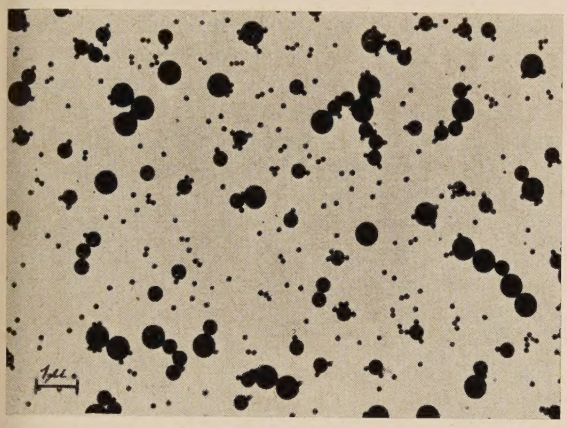
Aufreiben der Trockensubstanz,

Aufbringen der Trockensubstanz mit dem rollenden Quecksilbertropfen (5).

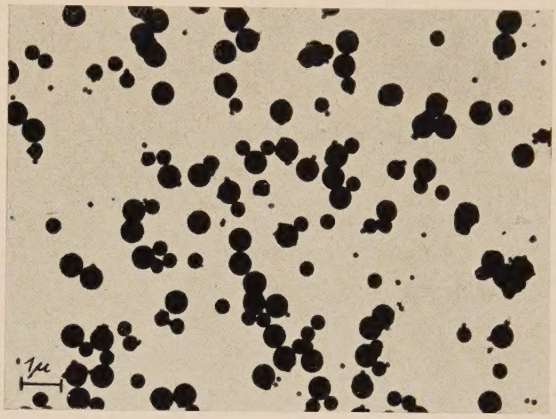
Ergebnisse

Wir führten zuerst Untersuchungen an einer einheitlichen Substanz durch. Dabei gingen wir von einer Mischung von drei verschiedenen monodispersen Polystyrol-Latex-Proben mit Partikelgrößen von 0,51 μ, 0,34 μ und 0,14 μ aus. Sie wurden als wäßrige Suspension im Ultraschallfeld gründlich gemischt und dann zuerst durch Auftropfen und durch Ultraschallvernebelung präpariert. Für die Trockenpräparation wurde die Suspension eingetrocknet und der Rückstand durch Aufreiben bzw. mit dem rollenden Quecksilbertropfen auf den Formvar-Objektträger übertragen. Zur Kontrolle wurde dann die Trockensubstanz nochmals in Wasser

suspendiert und wieder durch Ultraschallvernebelung präpariert. Dabei wurden in allen Fällen befriedigende Verteilungen erhalten, aus denen bequem durch Auszählen der drei deutlich verschiedenen Partikelgrößen die jeweilige Partikelverteilung gewonnen werden konnte.



a) Wassersuspension durch Ultraschall vernebelt



b) Suspension eingetrocknet und aufgerieben

Abb. 2. Polystyrol-Latex-Mischung, Vergr.: 5750.

In Abb. 2a und 2b sind zwei typische Aufnahmen dieser Latex-Mischung wiedergegeben, wie sie bei Ultraschallvernebelung und bei einer Trockenpräparation erhalten wurden. Beim Vergleich der beiden Bilder fällt auf, daß bei dem Trockenpräparat der feinkörnige Anteil der Substanz sehr viel kleiner ist als beim Naß-Präparat. Das Ergebnis der Auswertung für die aufgeführten Präparationsverfahren ist in Abb. 3 wiedergegeben. Die Darstellung läßt erkennen, daß bei diesem Präparat von den drei Kornanteilen beim Naß-Präparat der feinkörnige Anteil sehr stark überwiegt, während dieser Anteil bei beiden Trockenpräparaten unterdrückt ist. Die Ähnlichkeit der Verteilung der zur Kontrolle wieder mit Wasser suspendierten Trockensubstanz mit der ursprünglichen Ausgangs-Suspension zeigt eine relativ gute Übereinstimmung. Die beobachteten Unterschiede zwischen den Trockenpräparaten und Naß-Präparaten können demnach nicht auf eine evtl. Entmischung bei der Herstellung der Trockensubstanz zurückgeführt werden.

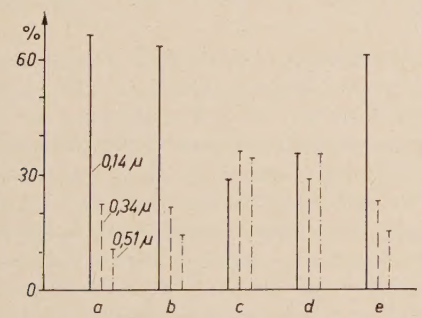


Abb. 3. Einfluß verschiedener Präparationsmethoden auf die Korngrößenverteilung einer Polystyrol-Latex-Mischung. Ordinate: Anteil der Teilchen einer Größenklasse, bezogen auf die Gesamtzahl der Teilchen.
a) Wassersuspension, mit Ultraschall zerstäubt
b) Wassersuspension, aufgetropft
c) Pulver, aufgerieben
d) Pulver, nach Hg-Tropfen-Methode präpariert
e) Kontrollversuch: eingetrocknete Suspension wieder in Wasser suspendiert und mit Ultraschall zerstäubt

Ganz ähnliche Befunde erhielten wir mit einer Polyvinylchlorid-Probe mit einem breiten Partikelspektrum. Hier erscheinen die feineren Anteile bei den Trockenpräparaten ebenfalls stark unterdrückt (Abb. 4).

Um zu entscheiden, ob die beobachtete Diskrepanz bei Trocken- und Naß-Präparaten auf echte Unterschiede in der Korngrößenverteilung zurückzuführen ist oder ob auf den Aufnahmen Maskierungen vorliegen, wurde bei einem anderen aus zwei Größenklassen bestehenden Polystyrol-Latex-Gemisch (0,51 und 0,14 μ) zusätzlich noch das Hüllabdruck-Verfahren angewendet (6). Durch dieses Verfahren, bei dem die Einzelpartikel der Präparate durch eine allseitige Kohlebedampfung mit einer Kohlehülle überzogen werden und die Objektsubstanz danach herausgelöst wird, werden auch übereinander liegende Teilchen gut sichtbar.

Die Betrachtung eines solchen Hüllabdruckes von einem Trockenpräparat (Abb. 5) läßt sofort erkennen, daß an großen Polystyrol-Kügelchen häufig kleine Kügelchen adsorbiert sind, die sich bei der normalen Durchstrahlungsabbildung der Beobachtung

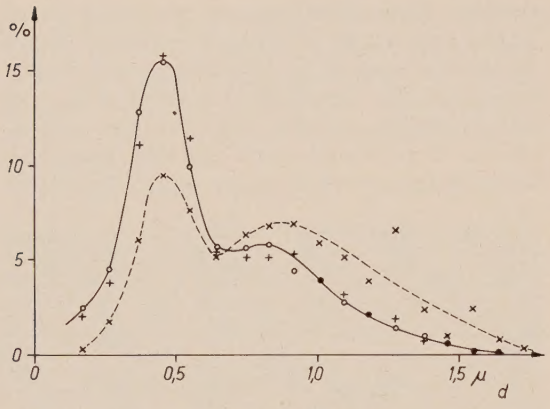


Abb. 4. Einfluß verschiedener Präparationsmethoden auf die Korngrößenverteilung einer polydispersen PVC-Probe. Abszisse: Durchmesser der Teilchen. Ordinate: Anteil der Teilchen im Meßintervall, bezogen auf die Gesamtzahl der Teilchen. ○——○ Alkoholsuspension, mit Ultraschall zerstäubt. + + Wassersuspension, mit Ultraschall zerstäubt. × ---- × Pulver, nach Hg-Tropfen-Methode präpariert

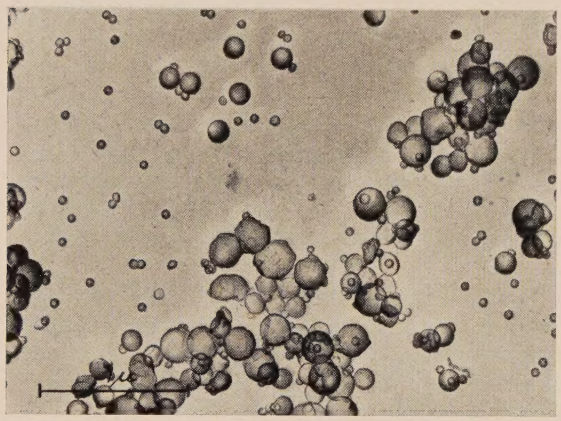


Abb. 5. Polystyrol-Latex-Mischung, trocken präpariert, Kohlehüllabdruck. Vergr.: 20000

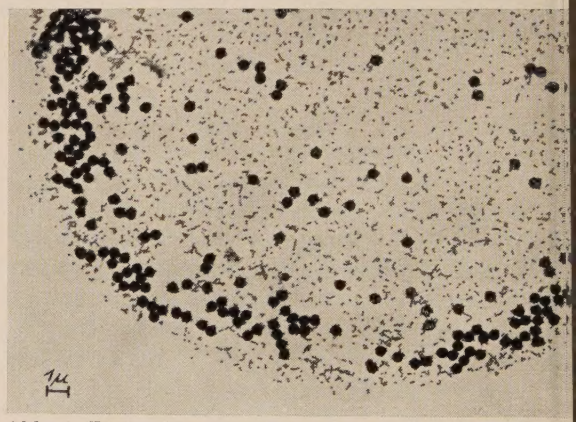


Abb. 6. Eintrocknungsrückstand eines Tropfens einer durch Ultraschall zerstäubten Wassersuspension von einem Polystyrol-Latex-Gemisch. Vergr.: 3000

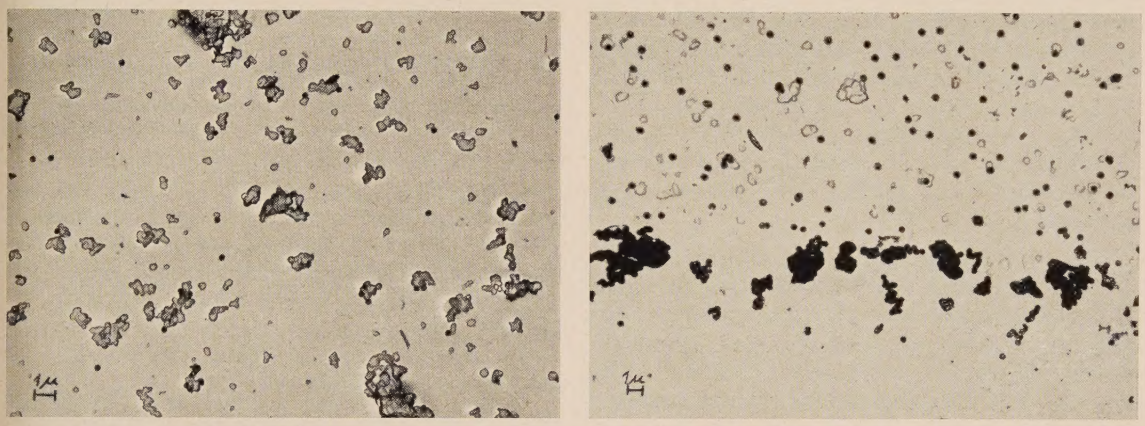
solche adsorbierte Partikel nur erkannt werden können, wenn sie zufällig an den Rändern der großen liegen, zu beträchtlichen Fehlern.

Dieser Effekt ist aber nicht die einzige Fehlermöglichkeit, die zu unterschiedlichen Ergebnissen führen kann. Wir haben Fälle beobachtet, bei denen trotz Auswertung von Hüllabdrücken merkliche Differenzen zwischen den verschieden präparierten Substanzen auftraten. Beispielsweise ergab bei einer paramagnetischen Eisenoxyd-Probe die Auswertung von Hüllabdrücken beträchtliche Differenzen sowohl zwischen zwei verschiedenen Naß-Präparaten (Tropfenpräparat und Ultraschallzertrümmerung) als auch gegenüber der Trockenpräparation. Die Lage der Maxima stimmte zwar bei den drei Methoden einigermaßen überein, bei den Höhen der Maxima traten aber Differenzen auf.

Wenn es auch schwierig sein wird, diese Unterschiede sicher zu erklären, so deuten entziehen müssen. Bei Naß-Präparaten ist dies in weit geringerem Maß der Fall. Die Auswertung von Hüllabdruck-Aufnahmen ergab erwartungsgemäß eine weitaus bessere Übereinstimmung der Partikelverteilung bei Naß- und Trocken-Präparaten als bei Durchstrahlungsaufnahmen. Während in diesem Beispiel bei normalen Durchstrahlungsaufnahmen zwischen Naß- und Trocken-Präparation Abweichungen von über 30% auftraten, stimmten die Werte bei den Hüllpräparaten bis auf etwa 5% überein.

Bei Trockenpräparaten einer einheitlichen Substanz scheint demnach die Tendenz einer Adsorption sehr feiner Partikel an größeren Partikeln größer zu sein als bei Naß-Präparaten. Das führt bei der Auswertung normaler Durchstrahlungsaufnahmen, bei denen doch verschiedene Beobachtungen darauf hin, daß eine wesentliche Fehlermöglichkeit besonders bei den Naß-Präparaten darin bestehen kann, daß auf dem Objektträger leicht Entmischungen eintreten. Ein solcher Effekt tritt besonders bei höheren Teilchenkonzentrationen ein. Abb. 6 zeigt ein derartiges Beispiel, in dem ein eingetrocknetes Ultraschall-Tröpfchen von einem Polystyrol-Latex-Gemisch (0,5 μ und 0,14 μ) wiedergegeben ist. Es ist deutlich zu sehen, daß die großen Latex-Kügelchen vorwiegend an der Randzone konzentriert sind, während die kleinen Partikel über die ganze Tropfenfläche statistisch verteilt liegen. Das dürfte seinen Grund darin haben, daß die leichteren kleinen Partikel durch die *Brown*sche Molekularbewegung während der ganzen Eintrocknungszeit in der

Schwebe gehalten werden, die großen Teilchen aber durch die Oberflächenspannung und andere Grenzflächeneffekte bevorzugt an den Rand getrieben werden. Solange auf einem Bildausschnitt der ganze Tropfen wiedergegeben wird, wird dieser Effekt sicher keinen größeren Fehler in der Auswertung ergeben, wohl aber dann, wenn bei größeren Tropfen, die über das ganze Gesichtsfeld ragen, wie es bei der üblichen Tropfenpräparation der Fall ist.



a) Mittelzone b) Randzone

Abb. 7. Fe_2O_3-Latex-Mischung (Kohlehülle von Fe_2O_3), Vergr.: 2500

Ähnliche Entmischungseffekte können in Suspensionen besonders leicht bei Mischungen verschiedenartiger Substanzen auftreten, da hier Unterschiede in den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Suspensionspartikel (wie Größe, Dichte, Gestalt der Oberfläche, Fremdadsorptionsschichten, Solvatationsfähigkeit, Dipolcharakter usw.) ein unterschiedliches Grenzflächenverhalten gegenüber dem Dispersionsmittel und der Objektträgerfolie bewirken können. So wird bei einer Polystyrol-Latex-Eisenoxyd-Mischung das Latex bevorzugt am Rand eines Eintrocknungstropfens abgelagert, während das Eisenoxyd über die ganze Tropfenfläche verhältnismäßig gleichmäßig verteilt erscheint (Abb. 7). Das mag damit zusammenhängen, daß die Eisenoxyd-Partikel bereits vor dem Eintrocknen des Tropfens absedimentieren, während die Latex-Kügelchen in der Schwebe bleiben und durch Oberflächenkräfte an den Rand getrieben werden.

Eine Verminderung dieses Entmischungseffektes kann bei einigen Substanzen durch Verwendung möglichst leicht flüchtiger Suspensionsmittel erreicht werden (7).

Sicher bestehen aber auch noch andere Effekte, die einen Einfluß auf die Partikelverteilung bei den verschiedenen Präparationsverfahren haben. So wäre denkbar, daß bei Mischungen verschiedenartiger Substanzen bei Trockenpräparation eine unterschiedliche Haftfähigkeit der Substanzen an der Objektträgerfolie eine Rolle spielen könnte. Bei einem Polystyrol-Latex-Eisenoxyd-Gemisch beobachteten wir nämlich, daß die Anzahl der Eisenoxyd-Teilchen, die etwa gleich groß war wie die der Polystyrol-Kügelchen, bei zwei Naßpräparationen (Tropfenpräparation und Ultraschallnebel) gut übereinstimmte, daß aber bei Trockenpräparation die Eisenoxyd-Partikel deutlich überwogen (Abb. 8). Wir haben aber auch hydrophobe Gemische beobachtet, bei denen alle angewandten Präparationsmethoden sehr gut übereinstimmende Ergebnisse lieferten, z. B. Titanoxyd-Latex.

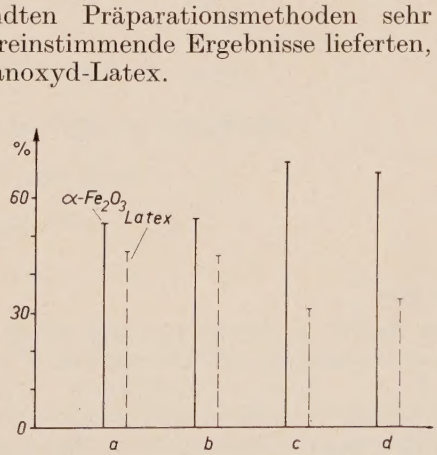


Abb. 8. Einfluß verschiedener Präparationsmethoden auf die Partikelverteilung einer Präparatmischung: Fe_2O_3 und Latex. Ordinate: Anteil der Fe_2O_3- beziehungsweise Latex-Teilchen, bezogen auf die Gesamtzahl der Teilchen. a) Wassersuspension, mit Ultraschall zerstäubt. b) Wassersuspension, aufgetropft. c) Pulver, aufgerieben. d) Pulver, nach Hg-Tropfen-Methode präpariert

Aus den mitgeteilten Befunden ist zu ersehen, daß es zur Bestimmung der Korngrößenverteilung oder bei Substanzgemischen der Kornzusammensetzung nicht immer genügt, eine solche Methode zu wählen, die eine scheinbar gleichmäßige Objektverteilung liefert. Die Ergebnisse können erst dann als gesichert gelten, wenn zwei grundsätzliche verschiedene Methoden, etwa eine Naß- und eine Trocken-Präparation, gleiche Ergebnisse liefern. Bei Trockenpräparation treten als Fehlerquelle besonders störend Adsorptionen sehr kleiner Teilchen an großen Partikeln auf. Diese lassen sich aber durch Anwendung des Hüllabdruck-Verfahrens erkennen. Bei Naß-Präparaten sind es hauptsächlich Entmischungserscheinungen, die das Verteilungsbild fälschen können. Hier wird eine Ultraschallvernebelung häufig diese Erscheinung sichtbar machen.

Für rein vergleichende Messungen, die in der Praxis häufig vorkommen, wird es unter Berücksichtigung der erwähnten Fehlermöglichkeiten im allgemeinen genügen, wenn die verschiedenen Proben einer gleichen Substanz mit ein und derselben Präparationsmethode untersucht werden, selbst wenn die Methode aus anderen Fehlergründen nicht die echte Verteilung liefert. Ergebnisse, die mit verschiedenen Präparationsmethoden erhalten worden sind, können nur dann miteinander verglichen werden, wenn geprüft ist, daß die angewendeten Methoden bei der gleichen Probe wirklich dasselbe Ergebnis liefern.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden mit Unterstützung der Arbeitsgemeinschaft für Elektronen-Optik durchgeführt, wofür bestens gedankt sei.

Zusammenfassung

Es werden sowohl einheitliche Substanzen verschiedener Teilchengrößen als auch Mischungen von verschiedenartigen feindispersen Stoffen für die elektronenmikroskopische Abbildung nach folgenden Methoden präpariert.

Ultraschallzerstäubung und Tropfenpräparat von Wassersuspensionen, Trockenpräparat durch Aufreiben und durch Übertragung mit rollenden Quecksilbertropfen. Bei der Auswertung der statistischen Teilchengrößenverteilung, die mit dem Auswertegerät nach *Endter* erfolgte, ergeben sich bei den verschiedenen Präparationsmethoden zum Teil beträchtliche Unterschiede in der Korngrößenverteilung, insbesondere zwischen den Naß- und Trockenpräparationsmethoden. Die wichtigsten Fehlerquellen werden diskutiert.

Schrifttum

1) Über Präparationsmethoden feindisperser Stoffe, vgl. z. B.: *A. M. Cravath, A. E. Smith, J. R. Vinograd* and *J. N. Wilson*, J. Appl. Phys. **17**, 309–310 (1946); *H. König*, Erg. exakt. Naturwiss. **27**, 188–257 (1953); *H. Mahl*, Revue Universelle des Mines **99**, 558–567 (1956); *M. C. Schuster* and *E. F. Fullam*, Ind. Engng. Chem. **18**, 653–657 (1946).

2) *Kehler, H., A. Koch* und *K. Tresser*, Z. wiss. Mikroskopie **62**, 521–524 (1955/56).

3) *Koch, W.*, Vortrag 4. Jahrestag. d. Deutschen Gesellschaft f. Elektronenmikroskopie (Tübingen 1952).

4) *Endter, F.* und *H. Gebauer*, Optik **13**, 97–101 (1956) und *H. Schluge*, Z. Aerosol-Forschg. **6**, 513–516 (1955).

5) *Wyler, A. E.*, Diss. Bern (1949), vgl. *H. König*, Erg. exakt. Naturwiss. **27**, 197 (1953).

6) *König, H.* und *G. Helwig*, Z. Phys. **129**, 491–503 (1951); vgl. auch *D. E. Bradley*, Brit. J. Appl. Phys. **5**, 65–66 (1954).

7) *Bernard, R.* und *F. Davoine*, Optik **10**, 150–155 (1953).

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Leipzig

Oberflächenverhalten thermisch gealterter Kieselgele

Von K. Gärtner und R. Grießbach

Mit 5 Abbildungen und 3 Tabellen

(Eingegangen am 16. Februar 1959)

Einleitung

Eine Erhöhung der Temperatur bringt bei Adsorptionsmitteln eine irreversible Veränderung der Adsorptionsaktivität hervor. Diese besteht wahrscheinlich in einem weitgehenden physikalischen oder chemischen Umwandlungsprozeß im Mikroporensystem des Adsorbens. Der Vorgang der thermischen Alterung ist wie bei zahlreichen Adsorbentien auch bei Kieselgel mit einem Prozeß der Entwässerung verbunden. Eine Verminderung des Wassergehaltes übt offenbar einen großen Einfluß auf die adsorptiven Eigenschaften aus. Eingehend hat schon VAN BEMMELEN (1) in seinen grundlegenden Versuchen die Dehydratation und Hydratation von Hydrogelen der Kieselsäure verschiedenen Alters untersucht. Die erhaltenen Entwässerungskurven von gealtertem Gel verlaufen anders als die von frisch hergestelltem, und zwar im Sinne einer Kapazitätsabnahme. Das bei Raumtemperatur aus einem sehr lockeren Netzwerk bestehende Gelgerüst verringert seine innere Oberfläche bei einer Temperatursteigerung vermutlich laufend. Der Zusammenhang mit dem Wassergehalt läßt sich

nach *Dzisko* (2) in folgende 4 Punkte zusammenfassen:

1. Physikalisch adsorbiertes Wasser wird durch Trocknen bei 115° C entfernt.

2. Das restliche Wasser ist als Schicht von OH-Gruppen an der Oberfläche vorhanden. Dieser Gehalt an „bound water" ist proportional der Oberfläche.

3. Die Entwässerung bei Temperaturen zwischen 115° und 600° C hat ihre Ursache in einer Dehydratation der Oberfläche, 2 OH-Gruppen werden in eine -O-Brücke umgewandelt.

4. Oberhalb von 600° C tritt Sinterung ein.

Problemstellung

In der Literatur sind Einzelarbeiten vorhanden, die über Sinterungserscheinungen an Kieselgelen berichten. Allen diesen Arbeiten ist jedoch gemeinsam, daß die Vorgeschichte der untersuchten Präparate unbekannt ist bzw. aus der Betrachtung herausgenommen wurde. In den vorausgegangenen Veröffentlichungen (3, 4) konnte über den Zusammenhang zwischen Vorgeschichte der Gele, ihrer spezifischen Oberfläche und ihrem selektiven Adsorptionsverhalten berichtet werden. Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zu der Frage darstellen, ob und inwieweit die Vorgeschichte eines Gels einen Einfluß auf den Verlauf der thermischen Alterung und den Charakter der kristallinen Endprodukte ausübt.

Zur physikalisch-chemischen Charakterisierung eines Alterungsprozesses schienen uns die Änderungen in der Größe der spezifischen Oberfläche und in der Porenverteilung geeignet. Die Adsorption aus Lösungen ermöglicht dagegen Aussagen über die chemische Oberflächenbeschaffenheit. Diese verschiedenen Untersuchungsmethoden werden im folgenden herangezogen, um durch den Einfluß der Temperatur bedingte Änderungen im Arbeitsintervall eines Kieselgeles festzulegen.

Von Interesse war zunächst, die Oberflächenentwicklung bei steigender Temperungstemperatur in Abhängigkeit vom Porenradius des Präparates zu verfolgen. Es war vorauszusehen, daß die hochdispersen, engporigen Gele gegenüber einer thermischen Behandlung bedeutend empfindlicher sein werden als weitporige Gele. Verfolgt wurden u. a. Veränderungen in den Porenverteilungskurven, denn außer Untersuchungen von *Milligan* und *Rachford* (5) sowie *Kohlschütter* und *Kämpf* (6) sind hier experimentelle Arbeiten kaum bekannt. Änderungen in der Oberflächenazidität bzw. -hydratation werden sich auch in einer Veränderung der Adsorptionsaktivität gegenüber Stoffen in der Lösung zeigen.

Experimentelle Ergebnisse

1. Einfluß der thermischen Alterung auf die Adsorption von Dämpfen

Zur Untersuchung kamen drei verschiedene Kieselgele, deren mittlere Porenradien bei 10, 45 und 70 Å lagen. Die Präparate wurden in einem regelbaren elektrischen Ofen sieben Stunden lang getempert. Die Adsorptionsisothermen des Benzols wurden mittels der

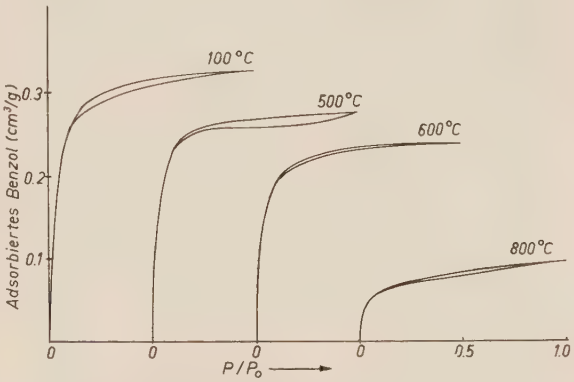


Abb. 1. Adsorptionsisothermen des Benzols für ein getempertes engporiges Kieselgel

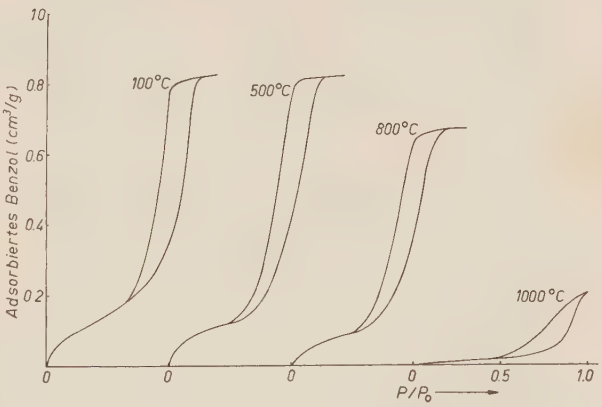


Abb. 2. Adsorptionsisothermen des Benzols für ein getempertes weitporiges Kieselgel

bereits früher (3) beschriebenen Versuchsanordnung gemessen und, wie an dieser Stelle schon angegeben, ausgewertet. Abb. 1 (Adsorptionsisothermen des Benzols für das engporige Kieselgel, mittlerer Porenradius 10 Å) stellt mit zunehmenden Temperungstemperaturen eine Abnahme des Adsorptionsvermögens dar. Das Abflachen der Kurven zeigt eine Verkleinerung des Gesamtporenvolu-

mens an. In Abb. 2 (Adsorptionsisothermen für ein weitporiges Gel, mittlerer Porenradius 70 Å) werden die von den Ad- und Desorptionsisothermen umschlossenen Flächen immer geringer, das totale Mikroporenvolumen wird auch hier kleiner.

Tab. 1 enthält die Veränderungen der inneren Oberfläche F und des Mikroporenvolumens V (aufgenommene Benzolmenge beim Partialdruck $p/p_0 \sim 1$) mit steigender Temperungstemperatur für die verwendeten drei Präparate.

Tabelle 1

Temperungstemperatur	Spezifische Oberfläche (m^2/g) gegen Benzol und Mikroporenvolumen der Präparate 10 Å		45 Å		70 Å	
	F	V	F	V	F	V
100°C	662	0,325	424	0,700	300	0,830
300	651	0,287	392	0,710	271	0,837
500	557	0,276	369	0,678	266	0,829
700	330	0,100	342	0,610	253	0,770
800	164	0,091	301	0,554	234	0,673
1000	24	0,007	30	0,100	60	0,185

Ähnliche Ergebnisse fanden *Bastick* (7) aus Stickstoff- sowie *Wolf* und *Beyer* (8) aus Butanadsorptionsisothermen für verschiedene Sinterungsstufen von Kieselgelen.

Die Auswertung der Benzoldesorptionsisothermen auf Porenverteilungskurven hin ergab, daß sich die Maxima der Verteilungsfunktionen nicht in bezug auf den Porenradius verändern. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Befunden von *Milligan* und *Rachford* (5) (aus Stickstoffdesorptionsisothermen) sowie von *Kohlschütter* und *Kämpf* (6) (aus Wasserdesorptionsisothermen).

Für eine Adsorption von Dämpfen werden Kieselgele im allgemeinen nur bis zu Temperaturen $< 800°$ C zu gebrauchen sein. Neben einem Kapazitätsrückgang infolge des Abflachens der Porenverteilungskurve ist eine Änderung im Oberflächenverhalten und in der Selektivität zu erwarten.

2. Einfluß der thermischen Alterung auf die Adsorption von Molekülen aus der flüssigen Phase

Tab. 2 gibt die aus einer benzolischen Lösung bei gleicher Gleichgewichtskonzentration (5 g/Liter) adsorbierten Mengen Azobenzols an. Die notwendigen kolorimetrischen Bestimmungen wurden mit Hilfe eines Lange-Kolorimeters M IV nach einer Ausschlagsmethode unter Verwendung eines Lichtmarkengalvanometers zur Empfindlichkeitssteigerung vorgenommen.

Auffällig ist, daß in allen Fällen die auf 300 und 500° C vorerhitzten Präparate ein höheres Adsorptionsvermögen zeigten als das Ausgangsgel (Trocknungstemperatur 100° C). Da die zur Verfügung stehende innere Oberfläche mit zunehmender Temperungstemperatur laufend abnimmt, kann die beobachtete Erscheinung nur durch eine Aktivitätsänderung erklärt werden, die auf Veränderungen des Oberflächencharakters des Adsorbens zurückzuführen ist. Zur weiteren Aufklärung der sich bei der Temperung abspielenden Vorgänge wurde p-Aminoazobenzol zu Adsorptionsversuchen herangezogen. Während es sich im vorigen Beispiel im wesentlichen um das Wirksamwerden van der Waalsscher Kräfte handelte, wird hier die bei der basischen Natur des Sorptivs zu erwartende Austauschadsorption eine gewisse Rolle spielen. Tab. 3 zeigt, wie zu erwarten, weitaus größere adsorbierte Mengen im Vergleich zum Azobenzol. Der Temperatureinfluß ist komplizierter Art.

Tabelle 2
Adsorption von Azobenzol
Gleichgewichtskonzentration der Lösung: 5 g/l

Temperungstemperatur	mg Azobenzol/g Gel		
	Gel A	Gel B	Gel C
100°C	10	15	13
300	25	24	18
500	40	26	20
800	18	25	9
1000	8	13	7

Tabelle 3
Adsorption von p-Aminoazobenzol
Gleichgewichtskonzentration der Lösung: 5 g/l

Temperungstemperatur	mg p-Aminoazobenzol/g Gel		
	Gel A	Gel B	Gel C
100°C	130	110	70
300	110	85	55
500	120	95	60
800	50	65	45
1000	30	40	25

Diskussion der Ergebnisse

1. Der Alterungsprozeß

Bei der Alterung des Gels durch Tempern wandelt sich unter Wanderung der Bausteine das thermodynamisch instabile Gel in eine stabile Kristallstruktur um. Über die dabei auftretenden Modifikationen wird an anderer Stelle (9) ausführlich berichtet werden. Für die Temperaturabhängigkeit dieses Vorganges wird dabei die für Diffusionsvorgänge empirisch gefundene Exponentialfunktion gelten:

$$D = K \cdot e^{-\frac{E}{RT}}.$$

Im vorliegenden Falle, also bei einer Selbstdiffusion, wäre eine direkte Bestimmung der Diffusionskonstanten D nur über markierte Atome möglich. Wir nehmen an, daß die relative Oberflächenabnahme ΔF

$$\Delta F = \frac{F_{100}{}^0 - F_T}{F_{100}{}^0}$$

in einem unmittelbaren Zusammenhang mit der Wanderung der Bausteine steht und ein Bild der sich vollziehenden Umwandlungen gibt.

Eine graphische Darstellung $\log \Delta F / \frac{1}{T}$ (Abb. 3) zeigt, unabhängig von der Ausgangsstruktur des Gels, bei 750° C eine Veränderung in der Steigung der Geraden, d. h. in der scheinbaren Aktivierungsenergie E. Das kann

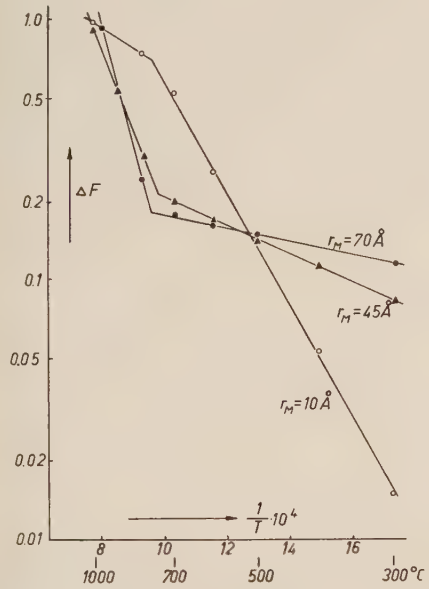


Abb. 3. Graphische Darstellung $\log \Delta F$ gegen $1/T$

als Wechsel im Diffusionsmechanismus gedeutet werden, etwa von „Oberflächendiffusion" zu „Volumendiffusion". Bei den relativ weitporigen Gelen geht die Veränderung in der Aktivierungsenergie beim Übergang zu höheren Temperaturen deutlich in Richtung auf eine Vergrößerung dieser Energie. Bei dem engporigen Präparat ist die Änderung in der Steigung der Geraden weniger ausgeprägt.

Wie weiter unten näher ausgeführt wird, scheint kein Wechsel im Diffusionsmechanismus vorzuliegen.

Shapiro und *Kolthoff* (10) ermittelten auf Grund von Messungen der scheinbaren Dichte ihrer Präparate einen Unstetigkeitspunkt bei 700° C. Die Übereinstimmung ist im Hinblick auf die unterschiedliche Methodik als gut zu bezeichnen.

Der Übergang eines anorganischen Gels in eine stabile Kristallstruktur wird in mehreren Stufen vor sich gehen. Zuerst werden sich Brücken zwischen den einzelnen Aggregaten bilden, die für den Stofftransport wichtig sind. Damit dürfte nur ein geringer Rückgang der inneren Oberfläche verbunden sein. Im nächsten Stadium (Wachstum der großen Partikel und Verschwinden der kleinen) wird der Materialtransport eine entscheidende Rolle spielen. Falls die verschiedenen Transportmechanismen (Oberflächen- oder Volumendiffusion, Transport durch die Dampfphase) eine unterschiedliche Aktivierungsenergie besitzen, wird der bevorzugte Prozeß temperaturabhängig sein. *Schlaffer, Morgan* und *Wilson* (11) sehen, auf ihre Untersuchungen an Tonerde-Crack-Katalysatoren gestützt, das Verhältnis der Abnahme des Mikroporenvolumens zur Abnahme der inneren Oberfläche ($\Delta V / \Delta F$) als ein Kennzeichen für den im untersuchten

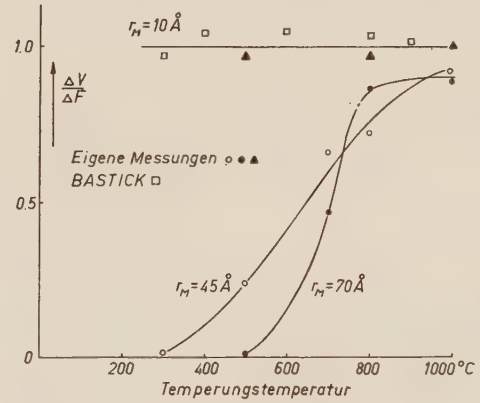


Abb. 4. Graphische Darstellung $\Delta V / \Delta F$ gegen die Temperatur

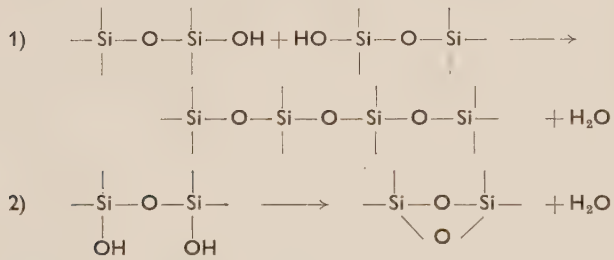
Temperaturgebiet vorherrschenden Transportmechanismus an. Eine Alterung durch Oberflächendiffusion bedeutet, daß die geometrischen Zentren der Elementarpartikel in ihrer Lage bleiben. Wir beobachten beim Tempern weitporiger Kieselgele im Temperaturbereich 300–800° C bei abnehmender Oberfläche ein nahezu konstant bleibendes Mikroporenvolumen. Eine Bevorzugung der Volumendiffusion bei der Alterung stellt ein Zusammensintern unter Abnahme des Porenvolumens dar. Der Wert von $\Delta V / \Delta F$ muß sich dann stärker ändern als bei der Oberflächendiffusion.

In Abb. 4 ist der Quotient $\Delta V / \Delta F$ in Abhängigkeit von der Temperungstemperatur

dargestellt. Dabei ist ΔV analog zu ΔF berechnet worden. Wertet man Abb. 4 unter den oben gemachten Voraussetzungen aus, so läßt sich der Kurvenverlauf durch das Anwachsen der Volumendiffusion mit steigender Temperungstemperatur deuten. Bei dem weitporigen Präparat tritt der Übergang zwischen Oberflächen- und Volumendiffusion erst bei höherer Temperatur und dann sehr viel schärfer auf als bei den mittelporigen Gelen. Für das hochdisperse Präparat scheint bereits bei tiefen Temperaturen hauptsächlich Volumendiffusion vorzuliegen. Diese Tatsache kam bereits in Abb. 3 im Verhalten des engporigen Gels in bezug auf die Aktivierungsenergie des wirkenden Transportmechanismus zum Ausdruck.

2. Die Oberflächenveränderungen

Kiseljev (12) und *de Boer* (13) nehmen an, daß das beim Erhitzen aus dem Kieselgel entweichende Wasser von den OH-Gruppen der Oberfläche der Mizellen der Kieselsäure abgespalten wird, wobei weitere O-Brücken gebildet werden:



Der erste Schritt bewirkt eine Vergrößerung der Primärpartikel; infolge stärkerer Vernetzung tritt zugleich ein irreversibler Abbau der inneren Oberfläche ein. Der zweite Schritt führt nicht zu einer Verkleinerung der Oberfläche, sondern zu einer Veränderung ihrer Hydrophobie und damit ihrer Adsorptionseigenschaften.

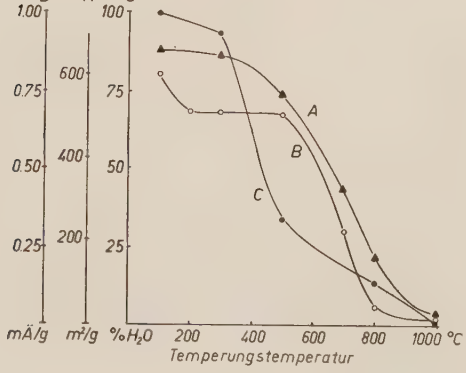


Abb. 5. Innere Oberfläche, Austauschkapazität und Wassergehalt in Abhängigkeit von der Temperungstemperatur

Abb. 5 zeigt für ein engporiges Präparat (mittlerer Porenradius 10 Å) die Temperaturabhängigkeit folgender Größen:

A = innere Oberfläche gegen Benzol
B = Austauschkapazität
C = Entwässerungskurve.

Die „Austauschkapazität" der Präparate wurde bestimmt, indem die Gele mit n/10 NaOH 12 Stunden lang geschüttelt wurden. Nach dieser Zeit wurde die Lösung vom Kieselgel abgetrennt und titriert. Die Differenz zur vorgelegten Menge, dividiert durch die Einwaage, ergab die Austauschkapazität/g. Dabei ist zu beachten, daß die Werte der sog. „Austauschkapazität" nur bedingt die Verhältnisse an Kieselgel unmittelbar nach der thermischen Behandlung wiedergeben, denn in Gegenwart von Wasser kann ein Teil der —Si—O—Si-Gruppen wieder in Si—OH-Gruppen übergehen. Wie *Kohlschütter* und Mitarb. (14) nachweisen konnten, ist diese Umwandlung um so wahrscheinlicher, je tiefer die Temperungstemperatur war.

Die graphische Darstellung (Abb. 5) weist nach, daß die *Kiseljev*schen Vorstellungen den Tatsachen nicht voll gerecht werden, denn es gibt keinen Temperaturbereich, in dem die innere Oberfläche konstant bleibt, während die Austauschkapazität abnimmt.

Aus den Ergebnissen unserer experimentellen Untersuchungen möchten wir folgende Aussagen ableiten:

1. Im Temperaturbereich 100–500° C wird hauptsächlich das Wasser entfernt, das durch Adsorption in den kleinsten Mikroporen festgehalten wurde (Persorption nach *McBain*). Dadurch freiwerdende Adsorptionszentren sind durch die Moleküle des Azobenzols besetzbar. Die Zahl der Mikroporen ($r < 10$ Å) ist nach den Porenverteilungskurven bei engporigen Präparaten größer als bei weitporigen. Ist das durch Persorption nach *McBain* festgehaltene Wasser für die Besetzbarkeit der Adsorptionszentren verantwortlich, so müssen engporige Gele die größte Aktivitätssteigerung zeigen. Das Experiment (Tab. 2) spricht für die Richtigkeit dieser Annahme.

2. Von 500° C an stammt das entweichende Wasser zum größten Teil aus einer Umwandlung der Oberfläche im *Kiseljev*schen Sinne, denn von dieser Temperatur an verringert sich die bisher konstante Austauschkapazität, d. h. die Zahl der oberflächlichen OH-Gruppen nimmt ab.

Das in Tab. 2 dargestellte Verhalten des Azobenzols kann man sich unter Berücksichtigung der eben ausgesprochenen Vorstellungen durch die Überlagerung der Kurven *A* und *C* in Abb. 5 erklären, also durch Konkurrenz zwischen der abnehmenden Oberfläche und der mit der Erhöhung der Temperungstemperatur wachsenden Zahl freiwerdender Adsorptionszentren. Da bei der Adsorption des p-Aminoazobenzols sowohl polare als auch van der Waalssche Kräfte wirksam sind, ergibt sich hier das Verhalten aus einer Überlagerung der Kurven *A*, *B* und *C*.

Zusammenfassung

Die durch eine thermische Alterung im Mikroporensystem des Kieselgels entstehenden Veränderungen wurden mittels der Adsorption von Benzoldämpfen untersucht. Die mit steigender Temperungstemperatur auftretende Verkleinerung der inneren Oberfläche konnte auf einen Diffusionsmechanismus zurückgeführt werden. Bei weit- und mittelporigen Gelen geht die Oberflächendiffusion mit steigender Temperungstemperatur in eine Volumendiffusion über, während bei engporigen Präparaten nur Volumendiffusion vorzuliegen scheint. Zur Charakterisierung der Textur und chemischen Beschaffenheit der Oberfläche der getemperten Kieselgele wurden die Größe der inneren Oberfläche, Austauschkapazität und Entwässerungskurve der Präparate bestimmt. Der Vergleich mit den Ergebnissen der Adsorptionsversuche von organischen Molekülen aus Lösungen läßt vermuten, daß das bei der thermischen Alterung von Kieselgelen entweichende Wasser aus einem in den kleinsten Mikroporen adsorbierten Anteil und einem aus der Dehydratation der Oberfläche stammenden Anteil besteht.

Schrifttum

1) *Bemmelen, J. M. v.*, Z. anorg. Chem. **13**, 233 (1896).
2) *Dzisko, V. A.*, J. phys. Chem. (russ.) **24**, 1416 (1950).
3) *Gärtner, K.* u. *R. Grießbach*, Kolloid-Z. **160**, 21 (1958).
4) *Gärtner, K.* u. *R. Grießbach*, Kolloid-Z. **162**, 25 (1959).
5) *Milligan, O. W.* u. *H. H. Rachford*, J. phys. Colloid Chem. **51**, 333 (1947).
6) *Kohlschütter, H. W.* u. *G. Kämpf*, Z. anorg. Chem. **292**, 298 (1957).
7) *Bastick, J.*, Bull. Soc. chim. France **20**, 437 (1953).
8) *Wolf, F.* u. *H. Beyer*, Chem. Techn. (in Druck).
9) *Gärtner, K.*, Z. anorg. Chem. (in Vorb.).
10) *Shapiro, I.* u. *I. M. Kolthoff*, J. Amer. chem. Soc. **72**, 776 (1949).
11) *Schlaffer, W. D., C. Z. Morgan* u. *J. N. Wilson*, J. phys. Chem. **61**, 714 (1957).
12) *Kiseljev, A. W.*, Kolloid-J. (russ.) **2**, 17 (1936).
13) *Boer, J. H. de*, Angew. Chem. **70**, 313 (1958).
14) *Kohlschütter, H. W., P. Best* u. *G. Wirzing*, Z. anorg. allg. Chem. **285**, 236 (1956).

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Loránd Universität Budapest (Ungarn)

Über die fraktionierende Koagulation der Phenol-Formaldehyd-Harze mit wässerigen Elektrolytlösungen. III

Von A. Buzágh, Katharina Udvarhelyi und Judith Edelényi

Mit 5 Abbildungen und 4 Tabellen

(Eingegangen am 19. März 1959)

I. Einleitung

In der vorangehenden Abhandlung (1) wurde gezeigt, daß sich die Phenol-Formaldehyd-Novolak-Harze aus verschiedenen organischen Lösungsmitteln (Methyl-, Äthyl-, i-Propyl-, n-Propylalkohol, Dioxan und Azeton) mit wäßriger Kohlensäurelösung unter Bildung von Koazervaten fraktionieren lassen.

Aus den Koagulationswerten des Koagulators, sowie aus der Menge der Zusammensetzung der abgetrennten Koazervate ließen sich folgende Regelmäßigkeiten feststellen:

1. Bei der homologen Reihe der Alkohole besteht ein Antagonismus zwischen der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und den Koagulationswerten des Wassers, indem mit Abnahme der Dielektrizitätskonstante der Koagulationswert zunimmt.

2. Bei der Koagulation der Harzlösungen sind nicht so sehr die elektrischen Ladungsverhältnisse, als vielmehr die durch die chemische Zusammensetzung und Struktur bedingten polaren Eigenschaften des Lösungsmittels maßgebend.

Es war sowohl von wissenschaftlichem, wie von praktischem Interesse wünschenswert, die Untersuchungen auf solche Systeme auszudehnen, in denen das Lösungsmittel aus zwei Komponenten besteht. Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Ergebnisse beziehen sich auf Untersuchungen, die mit folgenden Lösungsmittelpaaren ausgeführt wurden: Äthylalkohol + Azeton, Äthylalkohol + Dioxan, Äthylalkohol + Methyläthylketon. Eine Komponente war also stets der Äthylalkohol.

II. Untersuchungsmethodik

Alle in der vorliegenden Arbeit angeführten Untersuchungen wurden mit einem Harzpräparat ausgeführt, das genau in der Weise hergestellt wurde, wie das in der ersten Abhandlung mit „A" bezeichnete Präparat.

Der Äthylalkoholgehalt der Lösungsmittelgemische wurde zwischen 0 und 100 Proz. variiert. Eine Ausnahme war das System Äthylalkohol + Methyläthylketon. Infolge der sehr begrenzten Mischbarkeit des Methyläthylketons mit Wasser haben wir zu unseren

Untersuchungen 50proz. Äthylalkohol-Methyläthylketon-Gemische angewandt.

Mit den Lösungsmittelgemischen wurden 8-prozentige Harzlösungen hergestellt und diese mit soviel Wasser versetzt, als sie – ohne daß Koagulation eintrat, – gerade noch vertrugen (Koagulationswert des Wassers). Es wurde somit im Grunde genommen von vierkomponentigen Lösungen ausgegangen.

Aus den wasserhaltigen Harzlösungen wurden – wie in vorangehenden Abhandlungen angegeben – mit gesättigter Kohlensäurelösungen Fraktionen isoliert, und es wurde die Menge und Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen bestimmt.

III. Versuchsergebnisse

1. Die mit wässerigen Lösungen erhaltenen Koagulationsprodukte sind auch bei diesen Systemen typische Koazervate, die aus Harz, Wasser und aus den zwei Lösungsmittel-Komponenten bestehen.

2. Die gemessenen *DK*-Werte der Lösungsmittelgemische und die Koagulationswerte des Wassers (in Mol pro l) sind in der Tab. 1 zusammengestellt. In der Tab. sind zugleich auch mittels der empirischen Gleichung

$$K = \varepsilon_L m_L + \varepsilon_W m_W$$

berechnete *K*-Werte dargestellt. Hier bedeutet ε_L die *DK* des Lösungsmittels, ε_W die des Wassers, m_L die Konzentration des Lösungsmittels in Mol/l und m_W die des Wassers bei der anfänglichen Koagulation. Diese Gleichung hat sich bei den äthylalkoholischen Harzlösungen für gültig erwiesen. Es ist aus den Ergebnissen zu ersehen, daß bei den Äthylalkohol-Azeton-Systemen ein Antagonismus zwischen der *DK* und den Koagulationswerten besteht. Dagegen nehmen bei der Äthylalkohol-Dioxan-Reihe mit zunehmender Alkoholkonzentration sowohl die *DK*-, wie die Koagulationswerte zu. Die *K*-Werte sind nicht konstant, sondern sie nehmen mit dem Äthylalkoholgehalt parallel zu.

3. Der Einfluß der Art und Konzentration der Lösungsmittel-Komponenten auf die Koagulierbarkeit der Lösungen kommt auch in der Abhängigkeit der abgeschiedenen Harzmenge von der zugesetzten Wassermenge und der Zusammensetzung des Lösungsmittels zum Ausdruck. Die diesbezüglichen Versuchsergebnisse sind in den Abb. 1 und 2 dargestellt. Es ist auf der Abszisse der Wassergehalt des Systems und auf der Ordinate die entsprechende abgeschiedene Harzmenge bei verschiedenen Alkoholkonzentrationen aufgetragen.

Tabelle 1

Lösungsmittel		Koagulationswerte *DK*	%	Mol/l	*K*
Azeton/Äthylalkohol					
	100/0	21,3	45,5	25,3	2218
	90/10	21,3	45,3	25,2	2214
	70/30	21,3	45,0	25,0	2209
	50/50	21,3	44,7	24,8	2209
	25/75	22,1	44,5	24,7	2218
Äthylalkohol	0/100	23,8	44,5	24,7	2240
Dioxan/Äthylalkohol	100/0	2,2	35,8	19,9	1625
	90/0	2,8	39,4	21,9	1791
	70/30	4,3	41,5	23,1	1899
	50/50	5,3	42,5	23,6	1964
	25/75	8,2	43,7	24,3	2044

Anm.: Hier wie in allen folgenden Tabellen sind in Lösungsmittelgemischen durch Angabe der Verhältnisse die *Gewichts*prozente an Komponente A und B gekennzeichnet.

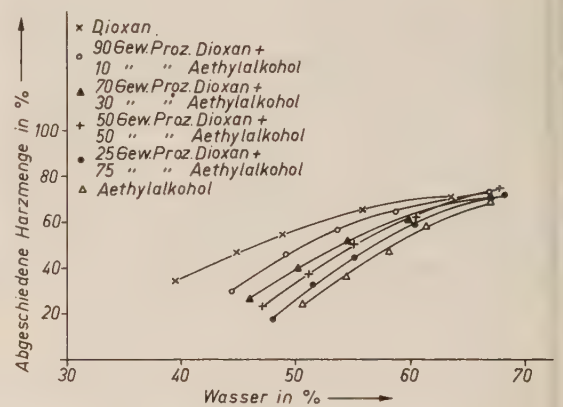


Abb. 1. Koagulationskurven der verschiedenen Dioxan-Äthylalkohol-Harzlösungen

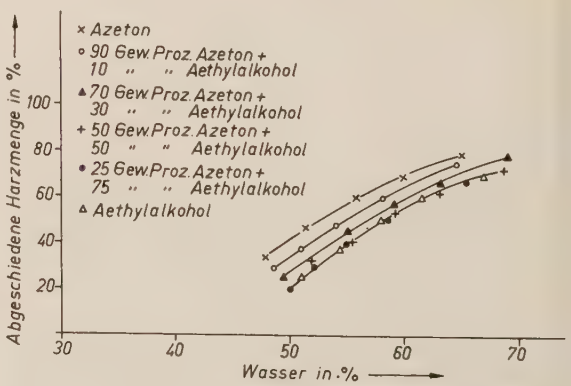


Abb. 2. Koagulationskurven der verschiedenen Azeton-Äthylalkohol-Harzlösungen

Es ist aus den Abbildungen deutlich zu ersehen, daß die Koagulierbarkeit der Lösungen um so kleiner ist, je größer der Alkoholgehalt des Systems ist. Sowohl das Dioxan, wie das Azeton erhöht die Empfindlichkeit der Lösungen gegenüber dem Wasser. Da sowohl das Dioxan, wie das Azeton den *DK*-Wert des Äthylalkohols erniedrigt, kommt der Ant-

agonismus zwischen *DK* und Koagulierbarkeit auch bei diesen Systemen deutlich zum Ausdruck.

In Übereinstimmung mit unseren früheren Feststellungen folgt zugleich auch aus diesen Versuchsergebnissen, daß sich die fraktionierende Zerlegung der Phenol-Formaldehyd-Harze durch Koagulation mit wässerigen Lösungen um so vollständiger ausführen läßt, je höher die *DK* des Lösungsmittels ist.

4. Aus der prozentualen Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen (Tab. 2 und 3, Spalte 6) ergibt sich auch bei diesen Systemen die Tatsache, daß der Wassergehalt des flüssigen Anteils der Koazervate (Spalte 7) bei jedem Lösungsmittel von der zugesetzten Wassermenge und zugleich von der ausgefällten Harzmenge unabhängig ist. Diese Zahlenwerte zeigen zugleich, daß der Wassergehalt (in Proz.) des flüssigen Anteils der Koazervate sowohl bei den Dioxan-Äthylalkohol-, wie bei den Azeton-Äthylalkohol-Systemen mit zunehmendem Alkoholgehalt des Systems zunimmt (Abb. 3). Es zeigt sich also auch in dieser Beziehung ein Parallelismus mit der *DK*.

Die Unabhängigkeit der Zusammensetzung des flüssigen Anteils der Koazervate von dem Wassergehalt des gesamten Systems spricht auch in diesem Falle dafür, daß das Harz aus dem Dispersionsmittel (Wasser + org. Lösungsmittel) Hydrate bestimmter Zusammensetzung mitreißt. Die Zusammensetzung der Hydrate ist offenbar – wie dies aus den Zahlenwerten der Spalte 7 hervorgeht – von der Zusammensetzung des Disperionsmittels abhängig.

5. In der letzten Spalte der Tab. 2 und 3 sind die in den Koazervaten vorhandenen,

Tabelle 2

Die Zusammensetzung der aus Dioxan-Äthylalkohol-Lösungen erhaltenen Harzfraktionen

Fraktion	Lösungsmittel	Koagulatormenge	Wassergehalt des Dispersionsmittels im ganzen System	Abgeschiedene Harzmenge in einzelnen Fraktionen	Abgeschiedene Harzmenge gesamte	Zusammensetzung der Koazervate: Lösungsmittel	Zusammensetzung der Koazervate: Harz	Zusammensetzung der Koazervate: Wasser	Wassergehalt des flüssigen Anteils der Koazervate	Die durch 1 g Harz gebundene Flüssigkeit i. Koazervaten
		ml	%	g	%	%	%	%	%	g
1	2	3	4	5			6		7	8
1	Dioxan-Äthylalkohol 100/0	6	39,6	2,70	33,8	53,3	26,5	20,2	28,1	2,77
2		5	44,5	1,01	46,3	50,4	30,5	19,1	27,5	2,28
3		6	48,5	0,67	54,7	48,4	33,6	18,0	27,0	2,00
4		15	56,1	0,83	65,1	45,5	37,6	16,9	27,1	1,66
5		25	63,5	0,43	70,4	42,0	42,6	15,4	26,8	1,35
1	Dioxan-Äthylalkohol 50/10	5	44,4	2,38	29,8	49,0	32,1	18,9	27,8	2,11
2		5	49,0	1,32	46,3	48,1	33,7	18,2	27,5	1,90
3		7	53,6	1,00	58,8	46,8	35,7	17,5	27,2	1,75
4		10	58,7	0,52	65,3	43,6	39,9	16,5	27,5	1,51
5		25	67,0	0,74	74,6	40,0	43,6	15,4	27,4	1,30
1	Dioxan-Äthylalkohol 70/30	5	46,0	2,12	26,1	45,0	36,0	19,0	29,7	1,78
2		5	50,5	1,11	39,2	43,7	38,2	18,1	29,3	1,62
3		7	54,5	1,03	52,0	42,7	39,6	17,7	29,4	1,50
4		10	60,1	0,64	60,0	41,2	42,5	16,3	29,1	1,35
5		25	66,8	0,76	69,5	37,8	47,0	15,2	29,2	1,15
1	Dioxan-Äthylalkohol 50/50	5	47,0	1,90	23,8	41,2	39,8	19,0	31,4	1,51
2		5	50,9	1,12	38,0	40,5	41,4	18,1	31,0	1,41
3		7	54,9	1,17	52,5	39,1	43,3	17,6	31,0	1,31
4		10	60,3	0,95	64,5	38,0	45,3	16,7	30,5	1,21
5		25	68,3	0,89	65,6	35,4	49,1	15,5	30,6	1,04
1	Dioxan-Äthylalkohol 25/75	5	47,9	1,36	17,0	36,9	44,4	18,7	33,5	1,25
2		5	51,1	1,33	33,6	36,1	46,0	17,9	33,2	1,18
3		7	55,2	1,04	46,6	35,2	47,6	17,2	32,9	1,10
4		10	60,2	0,90	57,8	33,7	49,8	16,5	32,9	1,00
5		25	68,3	1,03	70,7	30,5	54,2	15,3	33,4	0,85
1	Dioxan-Äthylalkohol 0/100	7	50,8	1,82	23,0	30,1	47,8	22,1	42,7	1,10
2		5	54,1	1,08	36,8	29,2	49,2	21,6	42,4	1,03
3		7	57,9	0,88	47,8	28,1	51,4	20,5	42,2	0,94
4		10	61,4	0,90	59,0	27,1	53,2	19,7	42,1	0,88
5		15	67,0	0,77	68,9	24,4	57,2	18,4	43,0	0,75

Tabelle 3

Die Zusammensetzung der aus Azeton-Äthylalkohol-Lösungen erhaltenen Harzfraktionen

Fraktion	Lösungsmittel	Koagulatormenge	Wassergehalt des Dispersionsmittels im ganzen System	Abgeschiedene Harzmenge in einzelnen Fraktionen	Abgeschiedene Harzmenge gesamte	Zusammensetzung der Koazervate Lösungsmittel	Harz	Wasser	Wassergehalt des flüssigen Anteils der Koazervate	Die durch 1 g Harz gebundene Flüssigkeit i. Koazervaten
		ml	%	g	%	%	%	%	%	g
1	2	3	4	5			6		7	8
1	Azeton-Äthylalkohol 100/0	4	48,0	2,80	35,0	48,7	26,9	24,4	33,9	2,68
2		3	51,4	0,88	46,0	46,3	30,1	23,6	33,8	2,33
3		4	56,0	0,96	58,0	44,4	33,0	22,6	33,4	2,07
4		5	60,0	0,80	68,0	42,3	36,9	20,8	33,3	1,71
5		20	65,0	0,84	78,5	37,0	45,0	18,8	33,2	1,25
1	Azeton-Äthylalkohol 90/10	3	48,5	2,38	30,0	46,3	29,6	24,1	34,1	2,39
2		3	51,0	0,70	38,5	45,3	31,6	23,1	34,4	2,16
3		4	54,0	0,72	47,5	43,6	34,2	22,2	33,7	1,93
4		6	58,1	1,00	60,0	41,5	37,8	20,7	33,3	1,65
5		20	64,5	1,20	75,0	35,3	46,6	18,1	33,7	1,17
1	Azeton-Äthylalkohol 70/30	4	50,1	2,04	25,5	43,9	32,2	23,9	34,4	2,11
2		3	55,5	1,66	47,5	42,8	34,0	23,2	34,8	1,84
3		4	58,9	0,98	59,8	41,8	36,0	22,2	34,4	1,68
4		6	62,9	0,80	69,8	39,0	40,5	20,5	34,5	1,47
5		20	69,0	0,80	79,8	34,5	47,1	18,4	34,1	1,13
1	Azeton-Äthylalkohol 50/50	5	52,0	2,39	29,9	42,0	34,3	23,7	36,4	1,87
2		3	54,4	0,57	37,0	40,1	37,4	22,5	36,2	1,67
3		4	59,0	1,36	54,0	38,2	40,0	21,8	36,2	1,56
4		6	63,0	0,68	62,5	35,9	43,8	20,3	36,2	1,29
5		20	68,4	0,76	72,0	32,2	49,6	18,2	36,1	1,01
1	Azeton-Äthylalkohol 25/75	4	49,8	1,36	17,0	37,6	39,5	22,9	37,6	1,53
2		3	52,0	0,84	27,5	37,1	40,8	22,1	37,3	1,45
3		4	55,0	0,84	38,0	36,8	42,5	21,2	37,2	1,35
4		7	58,5	0,98	50,2	34,0	45,8	20,2	37,3	1,18
5		20	65,0	1,26	66,0	30,3	50,7	19,0	37,7	0,97

(Reiner Äthylalkohol: Werte siehe Tabelle 2).

pro 1 g Harz gerechneten Flüssigkeitsmengen (Wasser + Lösungsmittelkomponente) dargestellt. Wie aus diesen Zahlenwerten zu ersehen ist, ist die durch das koagulierte Harz mitgerissene Flüssigkeitsmenge um so kleiner, je größer der Äthylalkoholgehalt des Lösungsmittels und je größer der Wassergehalt des Systems ist. Bei den Lösungen Äthylalkohol + Dioxan sind diese Zusammenhänge in der Abb. 4 und 5 dargestellt.

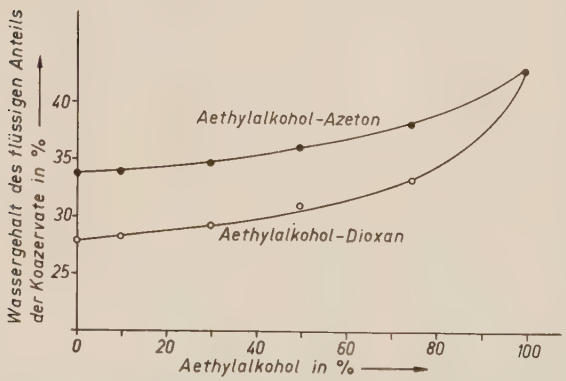


Abb. 3. Wassergehalt des flüssigen Anteils der Koazervate in Abhängigkeit von der Äthylalkoholkonzentration

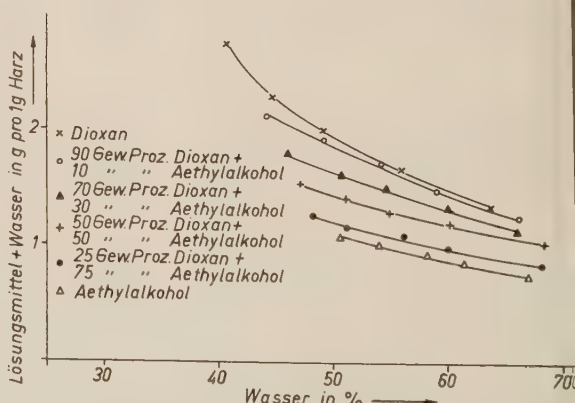

Lösungsmittel + Wasser in g pro 1g Harz
2
1
× Dioxan
○ 90 Gew Proz. Dioxan + 10 " " Aethylalkohol
▲ 70 Gew Proz. Dioxan + 30 " " Aethylalkohol
+ 50 Gew Proz. Dioxan + 50 " " Aethylalkohol
● 25 Gew Proz. Dioxan + 75 " " Aethylalkohol
△ Aethylalkohol
30
40
50
60
Wasser in %

Abb. 4. Die durch 1 g Harz gebundene Dispersionsmittelmenge in Koazervaten bei Dioxan-Äthylalkohol-Systemen

Tabelle 4

Die Zusammensetzung der aus Methyläthylketon-Äthylalkohol-Lösungen erhaltenen Harzfraktionen

Fraktion	Lösungsmittel	Koagulatormenge	Wassergehalt des Dispersionsmittels im ganzen System	Abgeschiedene Harzmenge in einzelnen Fraktionen	Abgeschiedene Harzmenge gesamte	Zusammensetzung der Koazervate Lösungsmittel	Zusammensetzung der Koazervate Harz	Zusammensetzung der Koazervate Wasser	Wassergehalt des flüssigen Anteils der Koazervate	Die durch 1 g Harz gebundene Flüssigkeit i. Koazervaten
		ml	%	g	%	%	%	%	%	g
1	2	3	4	5			6		7	8
1	Methyläthylketon-Äthylalkohol 50/50	5	39,6	2,23	27,9	50,7	24,8	24,5	32,8	3,08
2		3	43,5	1,23	43,3	49,6	24,2	26,2	32,8	2,81
3		4	48,0	0,72	52,3	48,6	23,8	27,2	33,0	2,62
4		5	52,0	0,48	58,3	48,0	23,0	29,0	32,3	2,47
5		8	57,3	0,46	64,4	47,4	2,0	30,6	31,8	2,27

6. Es sei schließlich ein besonderer Fall der Fraktionierbarkeit der Novolak-Harze aus Lösungsmittelgemischen erwähnt, bei dem der Einfluß der Zusammensetzung des Lösungsmittels besonders deutlich zum Ausdruck gelangt. Einen solchen Fall findet man bei dem Lösungsmittelpaar Methyläthylketon-Äthylalkohol. Aus reiner Methyläthylketonlösung läßt sich das Harz – infolge der sehr begrenzten Mischbarkeit des Lösungsmittels mit Wasser – fraktionierend nicht koagulieren. Dagegen läßt sich die Koagulation auch aus diesem Lösungsmittel in derselben Weise wie aus anderen Harzlösungen ausführen, wenn man das Methyläthylketon mit 50 Gew.-Proz. Äthylalkohol versetzt. Die diesbezüglichen Meßergebnisse sind in der Tab. 4 zusammengestellt. Es liegt hier ein besonders überzeugendes Beispiel vor, wie stark sich die fraktionierende Koagulation durch Zusatzstoffe beeinflussen läßt. Die Untersuchungen in dieser Richtung werden fortgesetzt. –

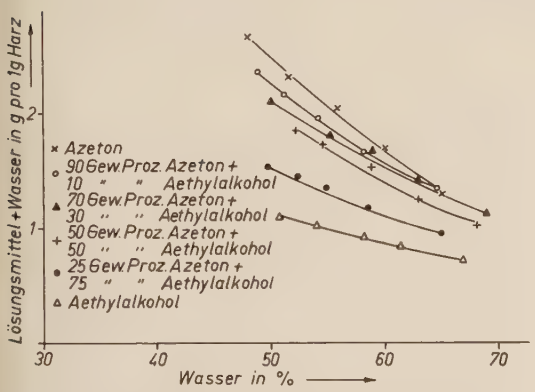

Lösungsmittel + Wasser in g pro 1g Harz
2
1
× Azeton
○ 90 Gew. Proz. Azeton + 10 " " Aethylalkohol
▲ 70 Gew. Proz. Azeton + 30 " " Aethylalkohol
+ 50 Gew. Proz. Azeton + 50 " " Aethylalkohol
● 25 Gew. Proz. Azeton + 75 " " Aethylalkohol
△ Aethylalkohol
30
40
50
60
70
Wasser in % ⟶

Abb. 5. Die durch 1 g Harz gebundene Dispersionsmittelmenge in Koazervaten bei Azeton-Äthylalkohol-Systemen

Zusammenfassung

1. In Fortsetzung unserer früheren Arbeiten wird die fraktionierende Koagulation der Phenol-Formaldehyd-Novolak-Harze aus zweikomponentigen Lösungsmittelgemischen untersucht. Als Lösungsmittel wurden Äthylalkohol-Dioxan-, Äthylalkohol-Azeton- und Äthylalkohol-Methyläthylketon-Gemische verschiedener Zusammensetzung angewandt.

2. Durch Art und Konzentration der Lösungsmittelkomponenten wird die Fraktionierbarkeit der Harzlösungen in folgender Weise beeinflußt:

a) Der Koagulationswert des Wassers ist um so kleiner, je größer der Äthylalkoholgehalt der Lösungsmittelgemische ist.

b) Die Zusammensetzung des flüssigen Anteils der Koazervate ist von dem Wassergehalt des ganzen Systems auch bei diesen Systemen unabhängig.

c) Der relative Wassergehalt der Koazervate ändert sich mit dem DK-Wert des Lösungsmittelpaares symbath.

3. Die entscheidende Rolle der Struktur des Dispersionsmittels wird bei den Methyläthylketon-Äthylalkohol-Harzlösungen gezeigt: Während aus reiner Methyläthylketon-Lösung das Harz sich infolge der sehr begrenzten Mischbarkeit mit Wasser nicht fraktionierend koagulieren läßt, erfolgt die Trennung auch aus diesem Lösungsmittel mit koazervatartigem Charakter, sobald man dem Methyläthylketon einige Proz. Äthylalkohol zugesetzt hat.

Schrifttum

1) *Buzágh, A., K. Udvarhelyi* und *F. Horkay*, Kolloid-Z. **157**, 53 (1958).

Aus dem Institut für Kolloidchemie und Kolloidtechnologie der Eötvös Loránd Universität Budapest (Ungarn)

Über die fraktionierende Koagulation der Phenol-Formaldehyd-Harze mit wässerigen Elektrolytlösungen. IV

Von A. Buzágh, Katharina Udvarhelyi und Judith Edelényi

Mit 3 Abbildungen und 4 Tabellen

(Eingegangen am 20. März 1959)

I. Einleitung

In unseren vorangehenden, einschlägigen Abhandlungen (1) wurde auf Grund experimenteller Untersuchungen die Frage diskutiert, inwiefern sich die Phenol-Formaldehyd-Novolak-Harze aus verschiedenen Lösungsmitteln mit wässerigen Elektrolytlösungen fraktionierend koagulieren lassen und in welchem Sinne die Zusammensetzung der abgeschiedenen Koagulationsprodukte von der Art und Menge des Koagulators, sowie von der Art des Dispersionsmittels der Harzlösung abhängig ist.

Es wurde u. a. als wesentliches festgestellt, daß die Koagulation der Harzlösungen durch wässerige Elektrolytlösungen stets unter Bildung von Koazervaten flüssigen und ganz durchsichtigen Charakters erfolgt. Die Zusammensetzung der Koazervate (Harz-: Lösungsmittel-: Wassergehalt) ist unter gleichen Bedingungen reproduzierbar konstant und von dem Wassergehalt des ganzen Systems abhängig. Es wurde ferner gezeigt, daß zwischen der Koagulierbarkeit des Harzes und der *DK* des Lösungsmittels ein Parallelismus besteht, indem die Koagulationswerte des Wassers mit abnehmender *DK* zunehmen.

Auf Grund der Tatsache, daß in den einzelnen Fraktionen die pro 1 g Harzmenge gebundene Wassermenge um so größer ist, mit je größerer Wassermenge die betreffende Fraktion fällbar ist, wurde gefolgert, daß zwischen den einzelnen, mit verschiedenen Wassermengen abgetrennten Fraktionen nicht nur dispersoidologische, sondern auch chemische Unterschiede bestehen.

Es war insbesondere durch den letzteren Befund begründet, die Untersuchungen auch auf andere novolakartige Harze auszudehnen, um zu prüfen, in welchem Sinne und in wie großem Maße der Koazervationsvorgang durch die Art und relative Lage der in die Grundsubstanz eingeführten Substituenten (wie OH- und CH_3-Gruppe) beeinflußt wird. Zu diesen Untersuchungen haben wir Resorzin-, ferner o-, m-, p-Kresolharze und auch Phenol-Kresol-Mischharze verwendet.

II. Untersuchungsmethodik

Die Harzpräparate wurden – wie in unserer ersten Abhandlung angegeben – in Anwesenheit von HCl als Katalysator hergestellt. Bei der Herstellung der Resorzin-Harze wurde als Ausgangsgemisch – um die heftige Reaktion zwischen Resorzin und Formaldehyd zu bremsen – mit $^1/_3$ Teil Wasser versetzt und die Konzentration der Salzsäure auf $^1/_{10}$ herabgesetzt. Die charakteristischen Daten der zu den Untersuchungen angewandten Harze sind in der Tab. 1 zusammengestellt.

Aus den Harzpräparaten wurden mit Azeton 8proz. Lösungen hergestellt und diese wurden genau mit soviel Wasser versetzt, daß noch keine Koagulation eintrat (Koagulationswert des Wassers).

Die in dieser Weise hergestellten wasserhaltigen Harzlösungen wurden mittels gesättigter wässeriger

Tabelle 1

Die Kennzeichen der Phenolhomolog- und Kresolisomer-Harze

Harzart	Löslichkeit in Methylalkohol	Äthylalkohol	Azeton	Äther	Dioxan	verdünnter Natronlauge-Lösung	Benzol	Tetrachlormethan	Chloroform	Erweichungspunkt nach *Kraemer-Sarnow* in °C	Durchschnittliches Molekulargewicht nach *Rast*
Phenol	+	+	+	K	+	+	—	—	*Q*	82	496
Resorzin	+	+	+	K	+	+	—	—	*Q*	78	507
o-Kresol	+	+	+	+	+	+	K	—	+	62	415
m-Kresol	+	+	+	R	+	+	—	—	Q	95	596
p-Kresol	—	—	+	(+)	+	—	+	+	+	65	380
50 Gew.-% + Phenol + 50 Gew.-% p-Kresol	+	+	+	+	+	+	Q	—	+	75	538

Bezeichnung:

+ lösbar
— unlöslich
K koazervatartige Trennung
T teilweise, milchartige Löslichkeit
(+) nach langer Zeit fällt flockiger Niederschlag aus
Q quellend

Kohlensäurelösung fraktionierend koaguliert. Es wurde die Menge und Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen in der in unserer zweiten Abhandlung angegebenen Weise bestimmt.

III. Versuchsergebnisse

1. Die Koagulationsprodukte, die aus den Azeton-Lösungen der untersuchten Harzpräparate mit wässeriger Kohlensäurelösung erhalten wurden, haben ohne Ausnahme einen koazervatartigen Charakter und enthalten nebst Harz Wasser und Azeton.

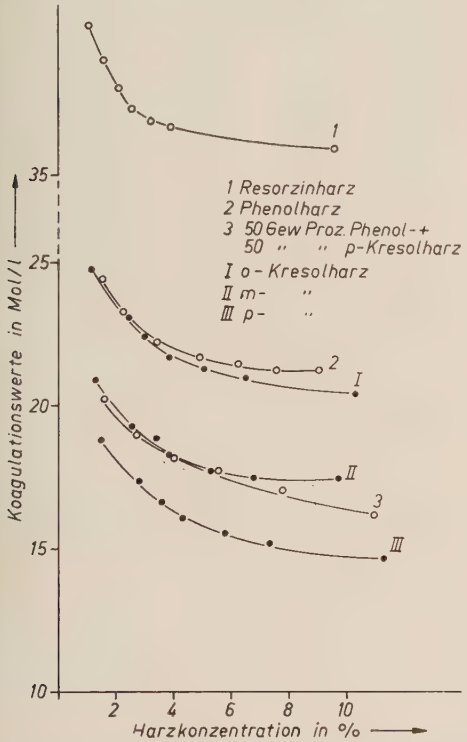


Abb. 1. Die Koagulationswerte der Phenolhomolog- und der Kresolisomer-Harze in Abhängigkeit von der Harz-Konzentration

2. Aus den Koagulationswerten des Wassers (Abb. 1) läßt sich feststellen, daß die Wasserempfindlichkeit der untersuchten Harzarten entsprechend folgender Reihe zunimmt:

o-Kresol- < m-Kresol- < p-Kresol-Harz
Resorzin- < Phenol- < Phenol + p-Kresol-Harz.

In dieser Reihenfolge kommen bezüglich der Wasserempfindlichkeit der einzelnen Harze neben den Unterschieden auch die Regelmäßigkeiten deutlich zum Ausdruck. Vergleicht man die verschiedenen Harze mit dem Phenolharz, so sieht man, daß die Substitution einer zweiten OH-Gruppe (Resorzin) eine Abnahme und die der CH_3-Gruppe (Kresol) eine Zunahme der Wasserempfindlichkeit hervorruft. Die zwischen den einzelnen Kresolharzen bestehenden Unterschiede weisen darauf hin, daß für die Fraktionierbarkeit der Harze auch die relative Lage der OH- und CH_3-Gruppen entscheidend ist.

Der Einfluß des chemischen Aufbaues der Monomeren auf das Verhalten der Harze kommt auch in den Eigenschaften der mit verschiedenen Wassermengen isolierten Fraktionen zum Ausdruck. Erstens besteht ein wesentlicher Unterschied, wie dies Abb. 2 und 3

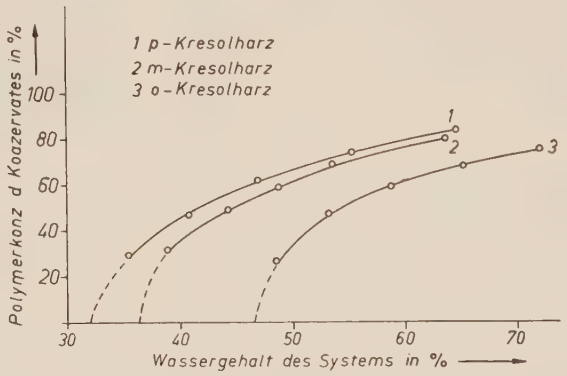


Abb. 2. Die Fraktionierbarkeit der Phenolhomolog-Harzlösungen

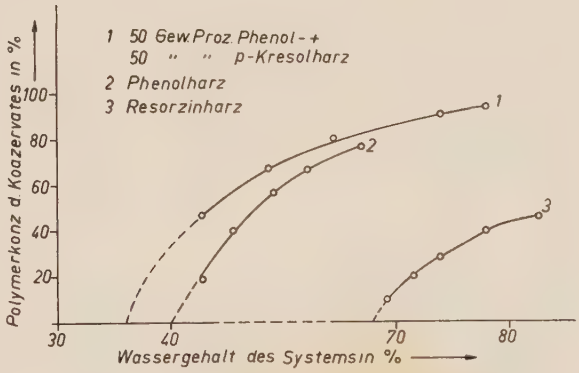


Abb. 3. Die Fraktionierbarkeit der Kresolisomer-Harzlösungen

zeigt, in dem Verlauf der Koagulationskurven. Dann zeigt auch die Zusammensetzung deutliche Regelmäßigkeiten zwischen den untersuchten Harzen. Besonders schön kommt die erhöhende Wirkung der OH-Gruppe und die erniedrigende Wirkung der CH_3-Gruppe auf die Hydrophilität der Harze in dem Wassergehalt der Koazervate zum Ausdruck. Es ist aus den Zahlenwerten der Spalte 10 und 11 in der Tab. 2 zu ersehen, daß der Wassergehalt der Koazervate bei den Resorzinharzen größer und bei den Kresolharzen kleiner ist als bei den Phenolharzen. Der rela-

Tabelle 2

Die Zusammensetzung der aus Azeton-Lösungen erhaltenen Fraktionen von Phenol- und Kresolharzen

Fraktion	Harzart	Koagulatormenge ml	Wassergehalt des Dispersionsmittels im ganzen System %	Abgeschiedene Harzmenge in einzelnen Fraktionen in g	Abgeschiedene Harzmenge gesamte %	Zusammensetzung der Koazervate: Lösungsmittel %	Zusammensetzung der Koazervate: Harz %	Zusammensetzung der Koazervate: Wasser %	Wassergehalt des flüssigen Anteils der Koazervate %	Die durch 1 g Harz gebundene Flüssigkeit i. Koazervaten in g
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	Phenol	4	42,9	1,36	18,2	50,5	23,9	25,6	33,5	3,18
2		7	45,3	0,90	40,8	48,9	26,5	24,6	33,0	2,78
3		10	48,8	0,96	55,7	47 9	29,3	23,8	33,5	2,41
4		14	52,0	0,70	66,6	46,1	31,0	22,1	33,6	2,22
5		19	56,5	0,53	76,8	43,2	36,0	20,8	32,9	1,78
1	Resorzin	5	69,2	0,79	9,9	25,1	34,3	40,6	61,8	1,92
2		6	71,6	0,67	20,5	24,9	39,2	36,9	60,6	1,55
3		10	73,8	0,75	28,6	22,3	42,5	35,2	61,9	1,35
4		15	78,0	0,96	40,3	20,7	45,8	33,5	61,8	1,18
5		25	82,6	0,48	45,7	19,0	50,3	30,7	61,7	0,99
1	o-Kresol	3	48,6	2,17	27,1	53,1	27,0	19,9	27,2	2,68
2		5	53,0	1,66	47,9	50,4	31,4	18,2	26,5	1,18
3		8	58,5	0,95	59,8	46,3	38,0	15,7	25,5	1,65
4		15	65,0	0,71	68,8	41,5	44,5	14,0	24,9	1,25
5		25	72,0	0,54	76,4	38,8	48,8	12,4	24,6	1,04
1	m-Kresol	3	38,5	2,51	31,4	49,4	29,4	21,2	29,4	2,42
2		4	43,9	1,56	49,8	47,7	33,1	19,2	28,7	2,02
3		6	48,4	0,69	60,0	45,3	36,4	18,3	28,9	1,73
4		10	53,3	0,86	70,2	40,8	43,0	16,2	28,6	1,32
5		25	63,3	0,68	81,5	37,0	48,4	14,6	28,8	1,03
1	p-Kresol	4	35,2	2,30	29,0	55,6	28,2	16,2	22,5	2,56
2		5	40,5	1,55	48,1	53,4	31,4	15,2	22,1	2,18
3		8	46,5	1,17	62,5	52,0	35,0	13,0	19,8	1,85
4		15	54,9	0,99	74,8	50,8	38,0	11,2	18,1	1,60
5		25	64,4	0,39	84,8	48,3	41,6	10,1	17,3	1,32
1	50 Gew.-% Phenol	3	42,3	3,67	45,8	47,2	32,5	20,3	30,1	2,14
2	+ 50 Gew.-%	5	48,6	1,74	67,7	47,4	34,2	18,4	28,0	1,32
3	p-Kresol	8	54,4	1,04	80,0	44,5	38,5	17,0	27,8	1,60
4		15	64,1	0,57	91,0	40,2	44,2	15,6	27,9	1,26
5		25	68,0	0,30	94,0	37,2	50,4	12,4	25,1	0,98

tive Wassergehalt des flüssigen Anteils der Koazervate ändert sich in folgender Weise:

p-Kresol- < o-Kresol- < m-Kresol-Harz
p-Kresol + Phenol- < Phenol- < Resorzinharz.

Beachtenswert ist dabei, daß auch zwischen den aus Kresolen hergestellten Harzen wesentliche Unterschiede bestehen. Und in der Abhängigkeit des relativen Wassergehaltes der Koazervate von der zugesetzten Koagulatormenge zeigen sich auffallende Unterschiede, die übrigens ebenso in der Löslichkeit und Konsistenz der Harze zum Ausdruck kommen. Das m-Kresolharz ist in apolarem Lösungsmittel (z. B. Benzol) unlöslich, das p-Kresolharz bildet eine dichte syrupartige Lösung (vgl. Tab. 1). Die unmittelbare Ursache dieser Unterschiede ist offensichtlich in dem chemischen Aufbau der Harze zu suchen und sie läßt sich ohne struktur-chemische Untersuchungen nicht feststellen.

Prüfung der Anwendbarkeit der Boyer-Gleichung

Auf Grund der von *G. V. Schulz* (2) bei dem Polystyrol-Benzol-Methylalkohol-System, ferner von *G. V. Schulz* und *B. Jirgensons* (3) bei dem Nitrozellulose-Azeton-Wasser-System erhaltenen Versuchsergebnisse stellte *R. F. Boyer* (4, 5) eine, die fraktionierende Koagulation gut charakterisierende empirische Gleichung auf. Die Gleichung lautet:

$$C^a = \frac{\gamma - K_1}{K_2}.$$

Hier bedeutet – in unserem Falle – C den Harzgehalt der Koazervate in Proz. (Spalte 6 in Tab. 2) und γ den Wassergehalt des ganzen

Systems in Proz. (Spalte 4 in Tab. 2). a, K_1 und K_2 sind Konstanten.

Die Gleichung ist nach *Boyer* nur in dem Falle gültig, daß

a) die Polymerkonzentration der Gelphase mit wachsender Koagulatormenge zunimmt und

b) das Koagulum flüssig ist.

Diese Bedingungen sind bei den durch uns untersuchten Harzarten in vollem Maße erfüllt.

Die Konstanten der *Boyer*schen Gleichung wurden für verschiedene Phenolharzlösungen, ferner für Phenolhomolog- und Kresolisomer-Harze aus der großen Anzahl der Versuchsergebnisse durch graphische Lösung der logarithmischen Form der Gleichung ermittelt.

Die Werte der *Boyer*schen Konstanten für verschiedene Systeme sind in der Tab. 3 zusammengestellt. Aus diesen Zahlenwerten läßt sich feststellen, daß die *Boyer*sche Gleichung geeignet ist, unsere Meßergebnisse in guter Annäherung abzuschreiben (Tab. 4). Aus den Versuchsergebnissen lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

a) *Die Konstante* K_1 bedeutet die Koagulatormenge für lim C gegen Konzentration Null. Dies entspricht dem Koagulationswert des Wassers.

b) *Der Wert der Konstante* a ist im Falle der Phenolharze unabhängig von der Art des Lösungsmittels.

Er zeigt aber deutliche Unterschiede bei verschiedenen Harztypen. Dies ist insbesondere bei den Kresolharzen auffallend. In diesem Sinne ist also die Konstante a für den dispersen Anteil charakteristisch.

c) *In den Werten der Konstante* K_2 – wie dies aus den Ergebnissen der Tab. 3 zu ersehen ist – kommt sowohl der Einfluß des dispersen Anteils, als auch der des Dispersionsmittels zum Ausdruck. Bei den Phenol- und Resorzinharzen ist K_2 von der Größenordnung 10^{-2}, bei den Kresolharzen ist K_2 um zwei Zehnerpotenzen kleiner. Die Einführung der CH_3-Gruppe in den Benzolring, d. h. die Herabsetzung der Polarität, setzt also K_2 herab. Übrigens kommt hier der Unterschied, der unter den drei Kresolisomeren besteht, nur in geringem Maße zum Ausdruck.

Der Einfluß des Dispersionsmittels auf K_2 läßt sich vor allem bei Phenolharz beobachten. Bei den Alkoholen nimmt mit Zunahme der Kohlenstoffatomzahl der Wert von K_2 ab. Diese Regelmäßigkeit steht mit unserer früheren Feststellung in Übereinstimmung, wonach bei den Phenolharzen der Harzgehalt der Koazervate unter sonst gleichen

Tabelle 3

Die Werte von *Boyer*-Konstanten bei den verschiedenen Systemen

Harzart	Lösungsmittel	a	K_1	K_2
Phenol	Methylalkohol	1,40	32,3	$5{,}75 \cdot 10^{-2}$
Phenol	Äthylalkohol	1,40	40,0	$5{,}20 \cdot 10^{-2}$
Phenol	n-Propylalkohol	1,40	43,6	$4{,}65 \cdot 10^{-2}$
Phenol	Dioxan	1,40	34,0	$2{,}80 \cdot 10^{-2}$
Phenol	Azeton	1,40	41,5	$2{,}60 \cdot 10^{-2}$
Rezorzin	Azeton	1,60	68,0	$3{,}00 \cdot 10^{-2}$
m-Kresol	Azeton	2,53	36,0	$4{,}00 \cdot 10^{-4}$
o-Kresol	Azeton	2,51	46,8	$4{,}00 \cdot 10^{-4}$
p-Kresol	Azeton	2,55	32,0	$4{,}00 \cdot 10^{-4}$
50 Gew.-% Phenol + 50 Gew.-% p-Kresol	Azeton	2,45	38,8	$4{,}00 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 4

Der Vergleich der gemessenen und der mit der *Boyer*schen Konstanten berechneten Polymer-Konzentration bei den verschiedenen Systemen

Harzart	Lösungsmittel	Polymer-Konzentration in dem Koazervat $C_{\text{gemess.}}$	$C_{\text{berechn.}}$	
Phenol	Methylalkohol	36,9	24,0	23,3
		40,9	36,6	36,0
		50,0	60,5	60,0
Phenol	Äthylalkohol	47,0	31,2	32,8
		53,0	52,8	51,7
		64,0	78,6	79,7
Phenol	n-Propylalkohol	49,0	29,0	30,0
		52,8	45,1	44,0
		64,0	74,6	76,5
Phenol	Dioxan	37,2	30,2	30,1
		39,0	43,0	41,8
		41,4	52,3	55,0
Phenol	Azeton	45,0	35,0	33,3
		49,0	56,9	57,2
		52,5	71,5	74,5
Resorzin	Azeton	71,0	19,5	18,1
		74,0	29,9	29,3
		80,0	44,5	45,6
o-Kresol	Azeton	52,0	44,5	43,7
		59,0	60,8	61,3
		70,0	75,8	78,0
m-Kresol	Azeton	44,0	50,0	49,9
		48,0	59,5	59,2
		62,0	80,0	80,7
p-Kresol	Azeton	40,0	46,8	48,3
		55,0	75,0	75,1
		64,0	83,5	83,6
50 Gew.-% Phenol + 50 Gew.-% p-Kresol	Azeton	48,0	61,5	60,5
		54,0	77,0	74,8
		65,0	92,6	92,5

Bedingungen um so größer ist, je kleiner die Kohlenstoffatomzahl des als Lösungsmittel angewandten Alkohols. Auch die Tatsache, daß die K_2-Werte der Dioxan- bzw. Azeton-Phenolharzlösungen kleiner sind als die der alkoholhaltigen Lösungen, steht in Übereinstimmung mit unserer früheren Feststellung, daß der Harzgehalt der Koazervate der Dioxan- und Azetonlösungen kleiner ist als der Harzgehalt der aus alkoholischen Lösungen gefällten Koazervate.

Es ist aus den angeführten Ergebnissen zu ersehen, daß sich mit der Gleichung von *Boyer* gewisse Beziehungen in der Tat quantitativ beschreiben lassen.

Zusammenfassung

1. In Fortsetzung unserer früheren Arbeit wird die fraktionierende Koagulation der verschiedenen Phenolhomolog-, Kresol- und Phenol + p-Kresol-Harzlösungen mit wässeriger Kohlensäurelösung untersucht.

2. Auch in diesem Falle entsteht aus jeder Harzlösung ein wasser- und azetonhaltiges Koazervat.

3. Die Koagulationswerte des Wassers nehmen entsprechend den folgenden Reihen zu:

o-Kresol- < m-Kresol- < p-Kresol-Harze
Resorzin- < Phenol- < Phenol + -Kresol-Harz.

4. Es wird festgestellt, daß der Einfluß des chemischen Aufbaues der Monomeren auf das Verhalten der Harze auch in den Eigenschaften der isolierten Fraktionen zum Ausdruck kommt:

a) Die Koagulationskurven zeigen bei den untersuchten Harzarten verschiedenen Verlauf.

b) Der Wassergehalt der Koazervate ist bei den Resorzinharzen größer (größere Hydrophilität) und bei den Kresolharzen kleiner (kleinere Hydrophilität) als bei den Phenolharzen.

c) Wesentliche Unterschiede kommen bei den drei Kresolharzen nicht nur in der Abhängigkeit des relativen Wassergehaltes der Koazervate, sondern auch in der Löslichkeit der Harze zum Ausdruck.

5. Es wird gezeigt, daß die *Boyer*sche Gleichung für die von uns untersuchten Systeme anwendbar ist. Die Bedeutung der Konstanten der *Boyer*schen Gleichung wird diskutiert.

Schrifttum

1) *Buzágh, A., K. Udvarhelyi* und *F. Horkay,* Kolloid-Z. **154**, 130 (1957); **157**, 53 (1958); *Buzágh, A., K. Udvarhelyi* und *J. Edelényi,* Kolloid-Z. **164**, 13 (1959).

2) *Schulz, G. V.*, Z. physik. Chem. A **179**, 321 (1937).

3) *Schulz, G. V.* und *B. Jirgensons*, Z. physik. Chem. B **46**, 105 (1940).

4) *Boyer, R. F.*, J. Polymer Sci. **8**, 73 (1952); **9**, 197, (1952).

5) *Stuart, H. A.*, Das Makromolekül in Lösungen. Bd. II. 739 (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1953).

Aus der Osram GmbH. Berlin

Die Kennzeichnung technischer Kolloidgraphite

Von H. J. Booß

Mit 6 Abbildungen in 13 Einzeldarstellungen

(Eingegangen am 3. April 1959)

In der Metallurgie werden Kolloidgraphite als Hilfsmittel für den Kokillenguß und das Warmziehen verwendet. Insbesondere werden derartige Kolloide beim Warmziehen von Wolfram und Molybdän verwendet. Das Metall erhält dabei zunächst eine Oxydschicht, die durch thermische oder elektrochemische Behandlung erzeugt werden kann. Dann wird der oxydbedeckte Draht durch ein Schmiergefäß gezogen, das mit Kolloidgraphit gefüllt ist. Das Schmiermittel zieht i. allg. auf der Oxydunterlage gut auf. Nach dem Ziehprozeß kann der Graphit durch chemische oder elektrochemische Beizung in alkalischer Lösung entfernt werden.

Nach dem Aufziehen des Schmiermittels wird der kolloide Charakter durch die hohen Ziehtemperaturen von 700–1000° C zerstört; die eigentliche Schmierwirkung wird dann durch die Festkörpereigenschaften des Graphits bedingt. Die Kennzeichnung der Schmiereigenschaften des Graphits ist außerordentlich schwierig. Es hat nicht an Versuchen gefehlt, diese Eigenschaften aus dem Verlauf des Ziehprozesses zu ermitteln. Doch sind diese Versuche auch an leichter überschaubaren Systemen nicht erfolgreich gewesen (1). Außer dieser sehr wichtigen Aufgabe, die bisher keine befriedigende Lösung gefunden hat, besteht noch die Notwendigkeit, die angelieferten technischen Produkte zu prüfen und ihre Beständigkeit gegen Temperatureinwirkung und gegen Zusätze zu ermitteln. Dabei konnten in den letzten Jahren gewisse Fortschritte erzielt werden, über die hier berichtet werden soll.

Angewendete Methoden

Die früher vielfach angewendete mikroskopische Beobachtung der Produkte kann wohl einige Aussagen über die Gestalt der Kolloidteilchen liefern, doch ist sie zur Kennzeichnung der Kolloideigenschaften nicht geeignet. Für die Fertigungskontrolle sind hingegen Methoden wichtig, die eine Unterscheidung der verschiedenen Sorten ermöglichen und weiterhin möglichst Viskosität und Beständigkeit der Suspension angeben.

Zur Unterscheidung der verschiedenen Sorten hat sich sowohl die Fällung mit anorganischen Säuren bzw. Salzen als auch die Elektrophorese bewährt. Zur Kennzeichnung der Beständigkeit der Suspension wurde eine Abart der Chromatographie herangezogen, und die Viskosität läßt sich mit bekannten Methoden, wenn auch veränderten Geräten bestimmen.

Untersuchte Schmiermittel

Es wurde Hydrokollag der Fa. Riedel-de Haen, Berlin-Britz und Aquadag der Acheson Colloids Ltd, London und Acheson Colloiden NV Scheemda, Niederlande, untersucht.

Über die Herstellung dieses Kolloidgraphits ist seit 20 Jahren nur wenig bekannt. In dieser Zeitschrift wurde darüber von *Hoffmann* berichtet (2); einige Patente sind in der Zwischenzeit bekannt geworden (3). Die in den letzten Jahren gelieferten Kolloidgraphite unterscheiden sich jedoch in ihrem kolloidchemischen Verhalten merklich von dem früher hergestellten. Alle Kolloidgraphite werden als dickflüssige Masse geliefert und beim Verbraucher mit Wasser verdünnt. Dabei werden zum Teil auch Zusätze von Formalin und Ammoniak vorgenommen. Die in der vorliegenden Arbeit angegebenen Prozentgehalte beziehen sich stets auf Gehalt an Trockensubstanz. Diese wurde dadurch bestimmt, daß 10 g Flüssigkeit abgewogen, anschließend bei 110 °C eingetrocknet und abermals gewogen wurden.

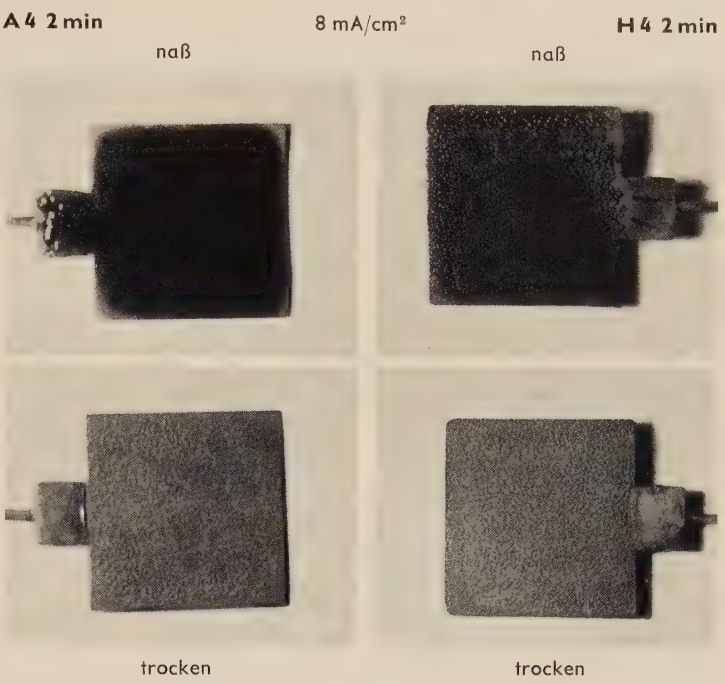


Abb. 2. Graphitniederschläge auf Nickelelektroden. Links: aus Aquadag niedergeschlagen, rechts: aus Hydrokollag niedergeschlagen

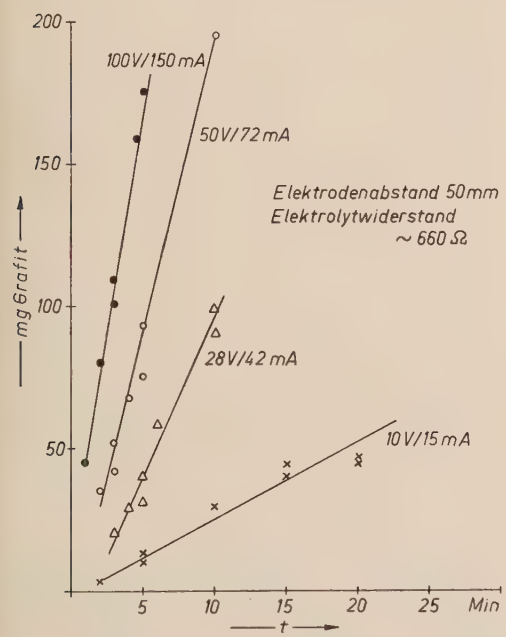


Abb. 1. Elektrophorese von Aquadag

Versuchsergebnisse

1. Flockungsversuche

Da die Kolloidgraphite praktisch lichtundurchlässige Suspensionen darstellen, sind exakte Bestimmungen des Flockungsvorganges schwierig. Für praktische Zwecke eignet sich jedoch die Bestimmung der Absetzzeit.

Die Lösungen sollen 0,4–1% Trockensubstanz enthalten. Aquadag wird stets durch anorganische Säure aufgeflockt, wenn ein $p_H < 5$ eingestellt wird. Hydrokollag flockt hingegen nicht. Andererseits ist Aquadag gegen Metallionenzusätze weitgehend beständig, wenn der $p_H > 7$ ist. Bei p_H 6 kann $BaCl_2$ fällend wirken. Hydrokollag wird hingegen durch Bleisalze oder $Al(NO_3)_3$ bei p_H 3–5 ausgefällt. Versuche, die Absetzzeit der Kolloidgraphite zur Charakterisierung weiterer Eigenschaften zu verwenden, ergaben keine reproduzierbaren Werte.

2. Elektrophorese

Beide Kolloidgraphit-Sorten werden an der Anode abgeschieden. Abb. 1 zeigt die Ergebnisse der Elektrophorese von 0,6% Aquadaglösung bei verschiedenen Spannungen.

Die Abscheidung erfolgte an Nickelelektroden. Bei Verwendung von Eisenelektroden kommt die Elektrophorese schnell zum Stillstand. Da die Nickelanoden in der schwach alkalischen Lösung korrodieren, entspricht die angegebene Graphitmenge nicht der wirklich abgeschiedenen. Bei der Elektrophorese von Hydrokollag werden Graphitmengen von gleicher Größenordnung abgeschieden. Die Elektrophorese kann daher nicht zur quantitativen Unterscheidung der

beiden Kolloidgraphite verwendet werden. Hingegen bestehen qualitative Unterschiede in Bezug auf die Form der Abscheidung, wie Abb. 2 erkennen läßt. Die Aquadagniederschläge sind stumpfer und verhältnismäßig homogen. die Hydrokollagniederschläge sind tröpfchenförmig und im getrockneten Zustand grauschwarz.

Abb. 3. Chromatographie von Aquadaglösungen, frisch angesetzte (4), vier Tage (5), 9 Tage alte (6) Lösung

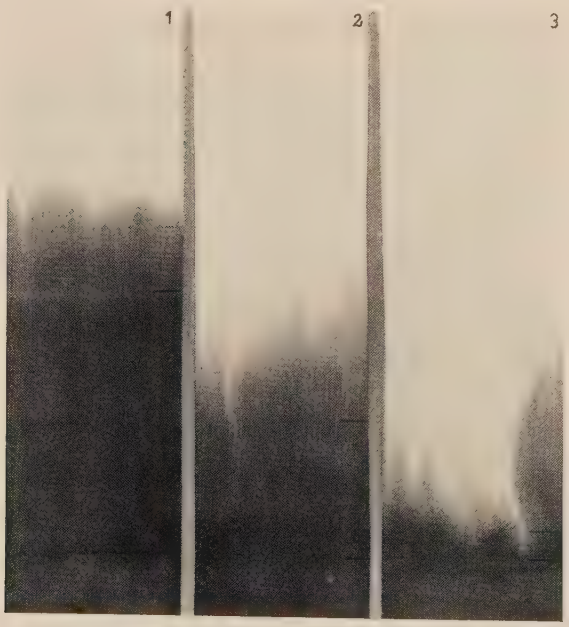


Abb. 4. Chromatographie von Aquadaglösungen, frisch angesetzte Lösung (1), nach 4 Stunden Betrieb im Warmzug (2), nach 1 Woche Betrieb im Warmzug (3)

3. Chromatographie

Da die Kolloidgraphite in Wasser dispergiert sind, kann die heute übliche Chromatographie mit Gemischen verschiedener organischer Verbindungen nicht angewendet werden. Hingegen hat sich ein Verfahren außerordentlich bewährt, das an die Methoden der Chromatographie anknüpft.

Es wurden 200 cm³ einer 0,5–1% Lösung in ein Standgefäß gefüllt. Als Chromatogrammpapier wird Nr. 598 von Schleicher & Schüll verwendet. Das Papier wird in Streifen von 5 cm Breite und ca. 30 cm Länge geschnitten und an einem Kunststoffbügel (Vinidur) mit einer Büroklammer befestigt. Andere Bügel korrodieren in der feuchten Atmosphäre schnell und sehr stark. Der Kunststoffbügel ist in einen Kork- oder Gummistopfen eingedrückt, der das Gefäß abschließt. Nur so lassen sich reproduzierbare Messungen erzielen. Es wird 2 Stunden aufsteigend chromatographiert. Wie in der Chromatographie üblich, wird das Verhältnis der Länge des aufgezogenen Graphits zur Länge des aufgezogenen Lösungsmittels auf dem Streifen bestimmt. In Analogie zur Terminologie der Chromatographie sei auch dieses Verhältnis R_f-Wert genannt. Da bei diesem Verfahren stets „Schwänze" an der Graphitzone auftreten, muß längs der Graphitzone eine Mittelung der Meßwerte vorgenommen werden.

Abb. 3 und 4 zeigen Ergebnisse an englischem Aquadag. Die Wasserfront ist auf den Bildern nicht zu erkennen, da sie abgeschnitten wurde.

Abb. 3 zeigt die Veränderung des R_f-Wertes beim Stehen an Luft bei ca. 22° C. Der Ausgangswert beträgt 0,39, nach 4tägigem Stehen (V. Nr. 5) 0,24 und nach 9tägigem Stehen 0,22. Dieser Kolloidgraphit neigte etwas zur Flockung und ist deshalb auch gegenüber Elektrolytzusätzen sehr empfindlich. Abb. 4 zeigt das Verhalten dieses Graphits beim Warmziehen von Wolframdraht. Nach 4 Stunden (Nr. 2) beträgt der R_f-Wert 0,19, nach 1wöchentlichem Betrieb (Nr. 3) 0,05. Nach dieser Zeit netzt der Graphit kaum, ist auch an Trockensubstanz zu sehr verarmt, um noch Verwendung zu finden. Darüber hinaus zeigt die Chromatographie auch Änderungen der Zusätze an Stabilisationsmitteln an. Neuere Messungen an holländischen Aquadaglösungen zeigten höhere R_f-Werte (0,7–0,9), die auch nach 2 bis 6wöchentlicher Lagerung bei 22°C unverändert blieben.

4. Viskositätsmessungen

Die Schmiergefäßtemperaturen betragen nach Messungen, die sich über 2 Jahre erstreckten, 30–40° C. Es ist daher zweckmäßig, die Viskosität in diesem Temperaturbereich zu ermitteln.

Die Messungen wurden mit einer Visko-Waage der Firma Haake, Berlin-Steglitz, ausgeführt. Dieses Gerät gestattet, bei Verwendung von Sondermeßkörpern, die Aufnahme von Fließkurven. Die Temperatur wurde mit einem Thermostaten auf $\pm$ 0,1 °C konstant gehalten.

Abb. 5 zeigt die Messungen an Aquadaglösungen verschiedener Trockensubstanzgehalte, Abb. 6 die Messungen an Hydrokollaglösungen. Die Abbildungen enthalten die

$$\eta \approx \frac{1}{\mu} \text{ (Kolloidgraphit)} = \eta_{H_2O} \cdot (1 + K \cdot C) \quad [1]$$

C = % Trockensubstanz K = Stoffkonstante.

Die Stoffkonstante beträgt für Aquadag 0,55, für Hydrokollag 1,1. Die reziproke Mobilität der untersuchten Kolloidgraphite wird damit durch den Gehalt der Suspensionen an Trockensubstanz bestimmt, ihre

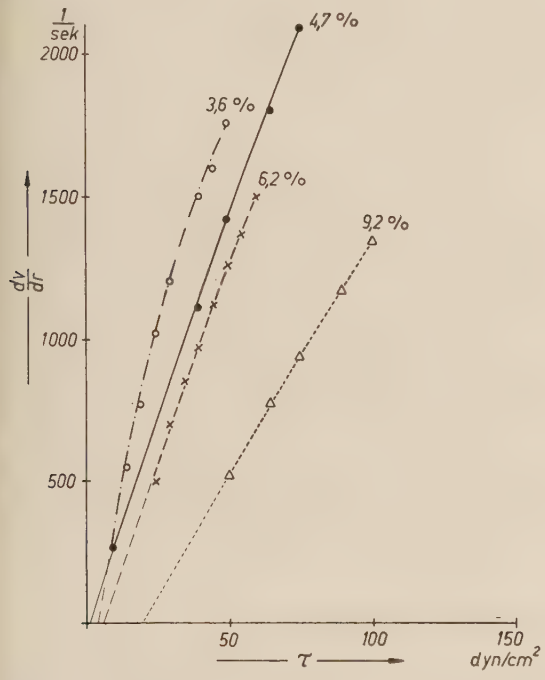


Abb. 5. Fließkurven von Aquadag-Lösungen bei + = 30 °C (Trockensubstanz in %)

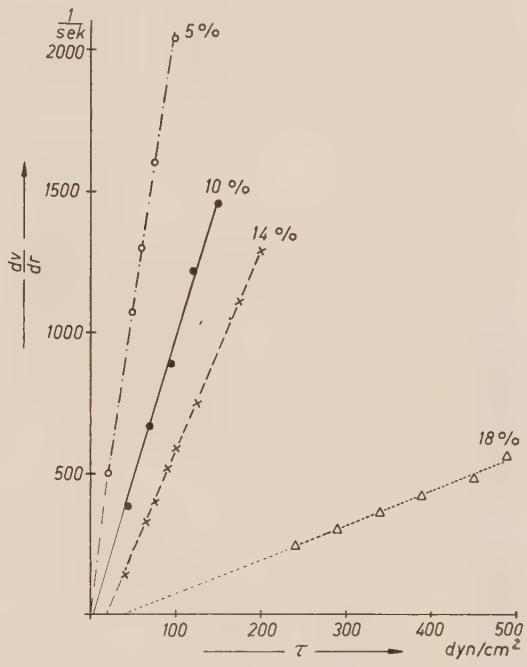


Abb. 6. Fließkurven von Hydrokollag-Lösungen bei + = 30 °C (Trockensubstanz in %)

Messungen bei 30° C. Beide Kolloidgraphite zeigen mit zunehmendem Gehalt an Trockensubstanz einen Fließpunkt, so daß für das Schergefälle gilt $\frac{dv}{dr} = \mu\,(\tau - \vartheta)$, ($\mu$ = Mobilität, ϑ = Fließgrenze).

Außerdem zeigen die Fließkurven der Aquadaglösungen mit geringerem Gehalt an Trockensubstanz eine schwache Durchbiegung, die auf ein Verfestigungsfließen hindeutet. Die Kurven für 35° und 40° C entsprechen diesen Abb. 5 und 6, insbesondere ist der Fließpunkt unverändert. Die Auswertung aller Messungen ergibt, daß sich die Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Kolloidgraphite durch einen analytischen Ausdruck beschreiben läßt. Vernachlässigt man den Fließpunkt, was bei den Lösungen niedriger Konzentration zulässig ist, so ergibt sich

Temperaturabhängigkeit ist durch die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Lösungsmittels gegeben. Die Beziehung gilt bei Hydrokollog bis 15% Trockensubstanz, bei Aquadag bis 8%.

Wie weit die Veränderungen der Kolloidgraphite durch den Einsatz im Betrieb erfaßt werden können, steht z. Z. noch nicht fest. Werden die Suspensionen offen an Luft bei 22° C stehen gelassen, so verlieren sie stets Wasser (etwas) und Ammoniak, wodurch eine Eindickung eintritt, die sich gemäß Formel [1] in einer Erhöhung der reziproken Mobilität ausdrückt.

Zusammenfassung

Es werden mehrere Prüfverfahren beschrieben, die zur Kennzeichnung technischer Kolloidgraphite verwendet werden können. Durch Flockung und Elektrophorese können Aquadag und Hydrokollag qualitativ

unterschieden werden. Durch Chromatographie werden Beständigkeit und Netzfähigkeit beurteilt. Schließlich bieten die Viskositätsmessungen die Möglichkeit, die Fließeigenschaften qualitativ zu erfassen.

Schrifttum

1) *Dahl, W.* u. *W. Lueg*, Stahl u. Eisen **77**, 1368 (1957).

2) *Hoffmann, E.*, Kolloid-Z. **82**, 351 (1938); **83**, 99 (1938).

3) A. P. 2 176879 vom 20. 11. 1937 Acheson-Colloids, N. Y. Chem. Zbl. **1940**, I, 1546. – DRP. 702576 vom 26. 4. 1938, Riedel de Haen, Berlin-Britz. Chem. Zbl. **1941**, I, 2695. – It. P. 395146 vom 13. 10. 1941, Fides. Chem. Zbl. **1944**, I, 261.

From the Fine Particles Research Section, Armour Research Foundation, Chicago, Illinois (U.S.A.)

Adherence of Solid Particles to Flat Sticky Surfaces

By J. Rosinski, C. Nagamoto and A. Ungar

With 2 figures and 4 tables

(Received December 16, 1958)

Introduction

A sticky surface exposed to an aerosol stream becomes covered with solid particles at a specific rate. All particles are collected at first, while particles arriving at a later time find less collecting area available. Some of them strike particles already present on the surface, bounce off, and are not collected (bounceoff phenomenon). Some even bounce off the sticky surface.

The adhesion of particles on solid and liquid surfaces has been studied by a number of workers (1–4). Sticking probability and related problems have recently been investigated for different particle sizes (5–8).

Experimental Methods

Peel Work—The capture of a particle depends on the physical properties of the particle and the collecting surface. For the present problem, the peel work of a gummed film (the sampling surface) was defined in terms of the force required to detach it from a standard reference surface. This can be expressed as the work, in gram-centimeters, required to separate the paper from a highly polished chromium-plated surface by peeling it away from, rather than slipping it off, the reference surface. By using the Instron (Instron Engineering Company, Quincy, Massachusetts), an instrument for the determination of tensile strength of materials, a procedure for the quantitative determination of peel work was devised. The force required to remove the sticky paper from the surface was recorded continuously.

Adherence of Particulate Matter—Experimental work on adherence of solid particles to flat sticky surfaces was performed in a low velocity wind tunnel (0.6 m × 0.6 m × 8 m) equipped with a glass disperser, chanelling device, and flow-straightening steel plates, all of which were vibrated during the experiment. All parts of the apparatus made of dielectric were coated with a film of antistatic fluid (Merix Chemical Company, Chicago, Illinois) and all metal parts were properly grounded. Experiments were performed at 72–75% relative humidity to prevent formation of electrostatic charge on the tracer particles during aerosol transport (9). A constant air velocity of 425 cm/sec was used.

Tracer—Fluorescent powders (New Jersey Zinc, Inc.) NJZ 2330 and 2210 (green), 2205 (blue), and 2266 (yellow) were used. Quantitative experiments were performed with different sized fractions of NJZ 2330 tracer; the density of the tracer was 4.1 g/cm³. Particles larger than 10 microns in diameter were used to minimize deflection from straight lines of approach. The size distribution and the number of particles collected were determined with an ultraviolet microscope. The dose by number was estimated by a dilution method (10) and was checked by isokinetic sampling.

Collecting Surface—Particles were collected on a thin adhesive film (Simon Adhesive) mounted on an acetate sheet. Films were aged for different lengths of time at 75°C to form surfaces with different values of peel work.

Theoretical Discussion

Peel Work—A correlating equation for the treatment of the experimental data was developed. The proportionality constant, P, defined as the peel work of the paper, is equal to:

$$P = \frac{\int_0^L f\,dL}{\int_0^L w\,dL} = k\frac{B}{b}\ (\mathrm{g/cm/cm^2})\,, \qquad [1]$$

where

f = force applied at any moment to overcome the resistance of the gummed edge along which the paper is being detached, g
w = width of paper, cm
L = length of paper, cm
B = integrated area under recorded curve, cm²
b = area of gummed paper separated from standard surface, cm²
k = scale factor, g/cm.

Particle Capture—Particle capture, C, is defined as the number of particles captured on a surface, per unit area, and is always expressed as a percentage, particle capture on an arbitrary surface (No. 1 surface) being the reference.

Derivation of Particle-Capture Equation—Consider a plane sheet of adhesive material which is capable of capturing particles that strike it. The particles are assumed to be of uniform size and to be spheres in micron-size ranges. They are carried in a gas stream. Their lines of approach form a constant angle (α) with the plane of the adhesive sheet (the x-y plane), and they lie in planes parallel to an arbitrary vertical (x-z) plane. The particles are dispersed in the gas at random.

One of three things may happen to a particle approaching the adhesive sheet: (1) the particle may strike an unoccupied spot and stick, (2) the particle may strike another particle already on the sheet at a point such that the moving particle will be deflected downward and stick, and (3) the particle may strike another particle already on the sheet at a point such that the moving particle will bounce back into the gas stream and be carried off.

The following notation is used:

n = average number of particles approaching sheet per unit time
t = time
a = area covered (for purposes of microscopic viewing) by a single particle, i. e., the area of a circle with the same radius as the particle
a' = area blocked by a single particle
A = total adhesive area
c = a'/A
N_t = number of particles on the sheet at time t
F_t = cN_t, fraction of area blocked at time t.

The relationship between the change in fraction of area blocked and time, the number of striking particles, and the single-particle blocking area is described mathematically by

$$dF_t = (1 - F_t)\, cn\, dt\,. \qquad [2]$$

Thus, the increase in blocking area is equal to the number of new particles captured in the interval dt times the fractional area c blocked by one particle. The number of new particles captured is the product of the number of particles striking ($n\,dt$) and the fraction of area still unblocked ($1 - F_t$). Upon integrating eq. 2, we have

$$\ln (1 - F_t) = -nct \qquad [3]$$

and the fraction of area blocked is

$$F_t = 1 - e^{-nct}\,. \qquad [4]$$

It follows that the number of captured particles at time t is

$$N_t = (1 - e^{-cnt})/c \qquad [5]$$

and the fraction of viewing area covered is

$$(a/A)\, N_t = (a/a')\, (1 - e^{-cnt})\,. \qquad [6]$$

At time t the fraction of approaching particles bouncing off is the same as the fraction of area blocked. Hence the fraction of particles sticking is

$$1 - cN_t = e^{-cnt}\,. \qquad [7]$$

It now remains to determine the area blocked by a particle as a function of d, the diameter of the particles, and α, the incident angle. This may be done in two steps: (1) Find the locus of the points on a stationary sphere of diameter d such that identical spheres approaching at an angle α, as previously specified, will be reflected horizontally. From this determine the locus of the corresponding positions of the centers of the moving spheres. (2) Find the oblique α-projection of the latter locus onto a horizontal plane.

Consider the normal vector of length $d/2$, $\vec{S} = (x,y,z)$; the vector of length $d/2$ in the direction of the incident particle, $\vec{I}$; and the corresponding vector in the direction of the reflected particle, $\vec{R}$. Since the particle is reflected horizontally, $\vec{R} = (a,b,0)$. Similarly, since the incident vector is in a plane parallel to the x-z plane, $\vec{I} = [-(d/2)\cos\alpha,\ 0,\ (d/2)\sin\alpha]$. Also, the following relationships exist:

$$x^2 + y^2 + z^2 = d^2/4 \qquad [8]$$

$$a^2 + b^2 = d^2/4\,. \qquad [9]$$

Since the vector sum of $\vec{I}$ and $\vec{R}$ is perpendicular to $\vec{S}$, and their difference is parallel to $\vec{S}$, the following two equations may be solved to eliminate a, b, and k.

$$(\vec{I} + \vec{R})\, \vec{S} = 0 \qquad [10]$$

$$\vec{I} - \vec{R} = k\vec{S}\,. \qquad [11]$$

The result is

$$x^2 - 2\,x\,z\cot\alpha + y^2 - z^2 = 0\,. \qquad [12]$$

Eq. 12, together with eq. 8, determines the required locus on the surface of the stationary sphere.

The blocked area is a function of the locus of an arbitrary point in a moving sphere—for convenience, the center, as the point of contact between the moving and stationary spheres follows the locus determined by eq. 12 and 8. The new locus is readily seen to be similar to the previous one, but on the surface of a sphere of radius d. Hence it is specified by eq. 12 and the relation

$$x^2 + y^2 + z^2 = d^2\,. \qquad [13]$$

When the x-z plane is rotated about the origin through an angle $\beta = \alpha - \pi/2$, the x_1-y_1 (the rotated x-y) plane will be orthogonal to the incident lines of the moving particles. When eq. 12 is thus transformed, it becomes

$$x_1^2 + 2\,x_1 z_1 \cot\alpha + y_1^2 - z_1^2 = 0\,. \qquad [14]$$

Orthogonal projection onto the x_1-y_1 plane is accomplished by solving for z_1 in the expression $x_1^2 + y_1^2 + z_1^2 = d^2$ and substituting. We now have

$$x_1^2 + y_1^2 + x_1 \cot\theta\, (d^2 - x_1^2 - y_1^2)^{1/2} = d^2/2. \qquad [15]$$

Finally, the oblique α-projection (the shadow formed when the source of "illumination" is incident lines) of the curve in the x_1-y_1 plane onto the x-y plane is accomplished by the transformation $x_1 = x \sin \alpha$, $y_1 = y$. The equation of the blocked area is then

$$x^2 \sin^2 \alpha + y^2 + x \cos \alpha \, (d^2 - x^2 \sin^2 \alpha - y^2)^{1/2} - d^2/2 = 0. \quad [16]$$

It now remains to find the area bounded by the curve. It is easy to solve the transformed equation for ϱ^2 by making the substitutions

$$x/d = \varrho \cos \varnothing \text{ and } y/d = \varrho \sin \varnothing .$$

The solution is

$$\varrho^2 = \frac{1}{2\,(1 + \cos \alpha \cos \varnothing)}, \; 0 \leq \varnothing \leq \pi . \quad [17]$$

The area within the curve is then

$$a' = d^2 \int_0^{\pi} \varrho^2 \, d\varnothing = (d^2/2) \int_0^{\pi} \frac{d\varnothing}{1 + \cos \alpha \cos \varnothing} . \quad [18]$$

The integral is readily evaluated, and we have

$$a' = \frac{\pi d^2}{2 \sin \alpha} . \quad [19]$$

Eq. 19 is the area blocked by a stationary sphere of diameter d when it is bombarded by identical spheres approaching at an angle α, as previously specified. It is now possible to substitute for c in eq. 7.

Thus, the number of captured particles at time t is

$$N_t = \frac{2\,A \sin \alpha}{\pi d^2} \left[1 - \exp\left(-\frac{\pi d^2}{2\,A \sin \alpha}\right) n t\right]. \quad [20]$$

As t becomes large, N_t approaches ∞.

$$N_\infty = \frac{2\,A \sin \alpha}{\pi d^2} . \quad [21]$$

Eq. 20 predicts that at most, when $\alpha = 90°$, only one-half the area will be covered. When $\alpha = 45°$, the area covered will be $1/(2\sqrt{2})$, or approximately 35%. When $\alpha = 30°$, the area will be one-fourth.

Experimental Results and Discussion

Measurements of peel work were conducted together with wind tunnel experiments and showed definite correlation with collection efficiencies. The results are presented in table 1. The lowest value of peel work for the gummed film was 21.8 g-cm/cm². This is a function of the specific resinous material present on the acetate film. The interfacial tension between the surface of the particle and the fluid and other properties of the sticky films, e. g., hardness and roughness of the surface, were not investigated, as they were beyond the scope of this study.

Table 1

Relation between Particle Capture (C) and Peel Work (P)

P, g-cm/cm²	C, %
21.8	100*)
31.4	58.2
33.7	53.3
52.3	44.8
341	10.9
403	6.8
437	6.4

*) Reference surface.

The adherence of solid particles to the gummed film was studied with two types of sticky surfaces: Surface No. 1 with $P = 21.8$ g-cm/cm² and No. 2 with $P = 341$ g-cm/cm². Dose was expressed as the number

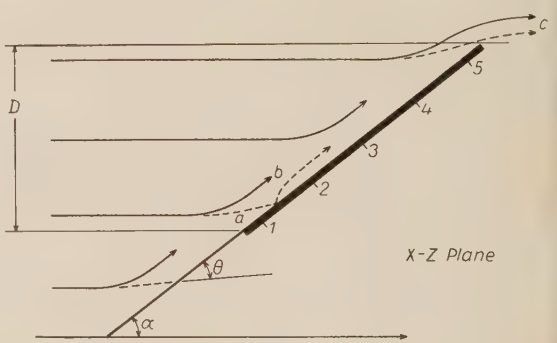


Fig. 1. Schematic Drawing of Experimental Aerosol Flow around the Sampling Plate. Sampling plate 25 mm × 75 mm with one to five microscope counting positions separated by 10 mm distances. Solid lines—streamlines of airflow; dotted lines—particle trajectories; α—angle between plate and airflow; θ—angle between plate and particle trajectory

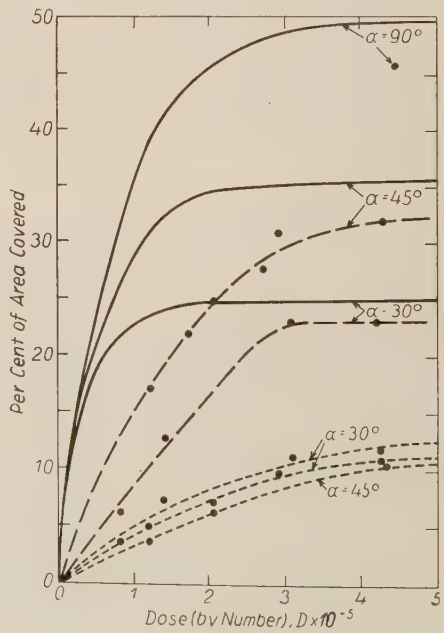


Fig. 2. Number of Particles Collected by Surfaces No. 1 and 2 as Functions of the Dose and the Angle of Approach. Solid lines—calculated from eq. 20; long-dash lines—Surface No. 1; short-dash lines—Surface No. 2

Table 2

Fraction of Area Covered Calculated (F_t) and Experimentally Determined (F_e) and Number of Particles Collected (N_t) per cm² of Gummed Film as a Function of the Dose of NJZ 2330 Tracer*)

		Calculated		Actual			
				Surface No. 1		Surface No. 2	
α, °	Dose, D	N_t	F_t, %	N_t	F_e, %	N_t	F_e, %
90	0.10×10^5	0.936×10^4	6.0				
	0.20	1.763	11.2				
	0.50	3.696	23.6				
	1.23	6.185	39.4				
	1.67	6.878	43.9				
	2.01	7.198	45.9				
	2.54	7.494	47.7				
	2.90	7.603	48.5				
	4.26	7.714	49.2	7.277×10^4	46.4		
	∞	7.837	50.0				
45	0.10×10^5	0.914×10^4	5.8				
	0.20	1.677	10.7				
	0.50	3.294	21.0				
	1.23	4.940	31.5	2.680×10^4	17.1	0.78×10^4	5.0
	1.67	5.269	33.6	3.512	22.4		
	2.01	5.395	34.4	3.912	24.9	1.11	7.1
	2.54	5.485	35.0	4.323	27.6		
	2.90	5.521	35.2	4.939	31.4	1.55	9.9
	4.26	5.539	35.3	4.976	31.8	1.82	11.6
	∞	5.542	35.3				
30	0.10×10^5	0.881×10^4	5.6				
	0.20	1.569	10.0				
	0.50	2.825	18.0				
	1.23	3.749	23.9				
	1.67	3.863	24.6				
	2.01	3.896	24.8				
	2.54	3.913	24.9				
	2.90	3.916	25.0				
	4.26	3.918	25.0				
	∞	3.919	25.0				

*) Mean diameter by count — 28.5 microns.

of particles of tracer which passed through an experimental area measured in a plane perpendicular to the flow. The actual dose was lower than that calculated from concentration measurements because some of the particles followed streamlines of airflow (*c*) and some were scattered by collisions with particles bouncing off the surface (*a*) and carried away by a stream of deflected air (*b*). This explains the shift in position of the experimental curves (fig. 2), which should be displaced toward the lower values of the dose. The streamlines in fig. 1 also explain the finding that as one proceeds from sampling position 1 to 5 the per cent of area covered decreases with finite doses (table 3); this is related to the angle of approach.

The actual angle of approach (θ) of particles was found from photographs to be smaller than α (angle between the plate and airflow) by 2 to 5°. Very large differences were observed at a 90° approach, and this case was investigated only with falling water drops containing hydrophobic particles on their surfaces. The area covered by fluorescent particles was equal to 46.4%, 53.6% being left open. The results of the experiments are summarized in tables 2 and 3 and fig. 2.

No attempt was made to calculate the dose from the theoretical model for the case under investigation. Emphasis was placed on the area covered by solid particles as the dose approaches infinity. This is satisfactorily shown in fig. 2, where the experimental lines are parallel to the theoretical ones at higher doses.

The presence of solid particles on a sticky sampling surface definitely affects the sampling process. The greater the number of particles already present on the surface and the larger their cross sectional area, the greater the effect on the adherence of particles approaching the sticky surface. At time t_0 (fresh surface), the total area is available and particles can be captured in any place. At t_∞, the coverage of the

Table 3

Fraction of Area Covered (F_t) and Number of Particles Collected (N_t) per cm² of Gummed Film as Functions of the Dose of NJZ 2330 Tracer*) and Sampling Position

Surface No.	α, °	Position	Dose, D	N_t	F_t,%
1	30	1	0.87×10^5	2.115×10^4	6.4
			1.49	4.220	12.7
			3.10	7.887	23.8
			4.26	7.888	23.8
		2	0.87	1.549	4.7
			1.49	3.700	11.2
			3.10	6.755	20.4
		3	0.87	1.269	3.8
			1.49	2.041	6.2
			3.10	6.058	18.3
		4	0.87	1.339	4.0
			1.49	2.040	6.2
			3.10	4.078	12.3
		5	0.87	1.337	4.0
			1.49	1.830	5.5
			3.10	3.876	11.7
2	30	1	0.87×10^5	1.057×10^4	3.2
			1.49	2.392	7.2
			3.10	3.800	11.4
			4.26	3.943	11.9
		2	0.87	0.774	2.3
			1.49	1.689	5.1
			3.10	4.065	12.2
		3	0.87	1.129	3.4
			1.49	2.674	8.0
			3.10	3.660	11.0
		4	0.87	0.774	2.3
			1.49	1.760	5.3
			3.10	3.659	11.0
		5	0.87	0.564	1.7
			1.49	1.549	4.7
			3.10	2.322	7.0
2	45	1	1.23×10^5	1.055×10^4	3.2
			2.11	2.181	6.6
			4.39	3.581	10.8
			6.15	4.082	12.3
		2	1.23	0.915	2.8
			2.11	1.548	4.7
			4.39	2.180	6.6
			6.15	4.150	12.5
		3	1.23	1.055	3.2
			2.11	1.196	3.6
			4.39	2.185	6.6
			6.15	3.306	10.0
		4	1.23	1.055	3.2
			2.11	1.196	3.6
			4.39	2.460	7.4
			6.15	3.310	10.0
		5	1.23	0.563	1.7
			2.11	0.916	2.8
			4.39	2.815	8.5
			6.15	3.379	10.2

*) Mean diameter by count — 19.6 microns.

gummed surface with particulate matter is such that the arriving particles bounce off and are not collected. At an intermediate time some particles bounce off by hitting other particles present on the surface. Of course, when a particle hits another, it may not bounce back into the airstream but may be deflected toward the plate and stick in an open space near the particle already mounted.

From eq. 19 the effective blocking diameter (d_e) is

$$d_e = d\sqrt{2/\sin\alpha}\,. \qquad [22]$$

A comparison of theoretically predicted and experimentally determined values is given in table 4.

Table 4

Effective Blocking Diameter Calculated from Eq. 22 (d_{et}) and Determined Experimentally (d_{ee}) on Surface No. 1 as a Function of the Approach Angle

α, °	Particle Diameter d, microns	d_{et}, microns	d_{ee}, microns
90	28.5	40.3	42.0
	19.6	27.7	
45	28.5	47.9	50.6
	19.6	32.9	
30	28.5	57.0	
	19.6	39.2	40.2

The theoretical model, which did not take into account the rebound phenomenon from the gummed paper, was adequate to explain the experimental findings and gives a theoretical basis for quantitative evaluation of the adherence of particulate matter to flat sticky surfaces. The equation was derived for an idealized model with spherical particles of equal diameter (monodispersed system), but it is recognized that in reality the particles vary in diameter and are not perfect spheres. However, analysis establishes an estimate with which experimental results may be compared. Eq. 20 also gives a basis for computation of the active part of the total sampling area, i. e., the area which is capable of holding a striking particle.

A more accurate model would have to take into account polydispersity and complex rebound phenomena. In experiments with a "hard" surface (P = 341 g-cm/cm²), particle capture was much lower than the theoretical value. The experimental curves for the No. 2 surface are below the theoretical curves. This is explained by the rebound phenomenon from spots covered with "dried out" plastic film. The coverage was practic-

ally independent of the approach angle, all available soft surface being used by particles. Special emphasis should be placed on the continuous change in sampling areas during evaluation of scavenging efficiencies with solid particulate matter.

Acknowledgement

The work was partially sponsored by the United States Atomic Energy Commission, Washington, D. C., under contract No. AT(11-1)-375. The close cooperation of *D. L. Worf* of the Atomic Energy Commission throughout the course of the investigation is gratefully acknowledged. The authors wish to thank *M. A. Fisher*, *R. W. Floyd*, and *S. Katz* for many valuable hours of discussion.

Abstract

An equation estimating the total number of particles deposited on a flat, sticky surface was derived and checked experimentally. Peel work of a gummed film was defined and its relationship to particle capture examined. The differences in experimental results were explained satisfactorily by means of the rebound phenomenon. The experiments were performed in the absence of electrostatic charge on the collecting sticky surface and on the particles. Under these conditions formation of a single layer of particles collected on the sampling surface was observed.

Zusammenfassung

Eine Gleichung zur Bestimmung der Gesamtzahl der Teilchen, die an einer flachen, klebrigen Oberfläche niedergeschlagen wurden, wird abgeleitet und experimentell bewiesen. Die Abschälarbeit von einem gummierten Streifen wurde bestimmt und ihre Beziehung zu dem Teilcheneinfang studiert. Die Unterschiede zwischen den Versuchsergebnissen wurden durch die Rückprallerscheinung befriedigend erklärt. Die Versuche wurden in Abwesenheit von elektrischen Ladungen an der klebrigen Auffangfläche und an diskreten Teilchen durchgeführt. Unter diesen Umständen wurde das Entstehen einer einzelnen Schicht von Teilchen beobachtet, die an der Probenoberfläche sich ansammeln.

References

1) *Albrecht, F.*, Physik. Z. **32**, 48 (1931).
2) *Davis, C. N.*, Inst. Mech. Engrs. (London), Proc. (b) **1 B**, 185 (1952).
3) *Friedlander, S. K.*, J. Amer. Inst. Chem. Eng. **3**, 43 (1957).
4) *Jordan, D. W.*, Brit. J. Appl. Phys. **3**, 194 (1954).
5) *Gallily, I.* and *V. K. LaMer*, J. Phys. Chem. **62**, 1295 (1958).
6) *Gillespie, T.*, J. Colloid Sci. **10**, 266 (1955).
7) *Gillespie, T.* and *E. Rideal*, J. Colloid Sci. **10**, 281 (1955).
8) *McCully, C. R., M. A. Fisher, G. Langer, J. Rosinski, H. Glaess* and *D. Werle*, Ind. Eng. Chem. **48**, 1512 (1956).
9) *Rosinski, J.*, Trans. Amer. Geophys. Union **38**, 857–863 (1957).
10) *Rosinski, J., H. G. Glaess* and *C. R. McCully*, Anal. Chem. **28**, 486 (1956).

Aus der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt

Über den dynamischen Elastizitätsmodul von Polymethacrylsäuremethylester bei sehr tiefen Frequenzen

Von Jan Koppelmann (Braunschweig)

Mit 6 Abbildungen in 8 Einzeldarstellungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 26. Februar 1959)

Sowohl für die technische Verwendung von Kunststoffen als auch für die Erforschung des molekularen Mechanismus von Relaxationserscheinungen sind bekanntlich Messungen des dynamischen Elastizitätsmoduls in einem größeren Temperatur- und Frequenzbereich von besonderer Bedeutung. Nachdem vor allem bei höheren Frequenzen bereits Messungen vorliegen [siehe z. B. (1, 1, 3, 4, 5)], sollen im folgenden Meßergebnisse für sehr tiefe Frequenzen mitgeteilt werden.

A. Meßergebnisse

Mit einer bereits ausführlich beschriebenen Apparatur (6) wurde der dynamische Elastizitätsmodul E von Polymethacrylsäuremethylester (Plexiglas 220 der Fa. Röhm & Haas, Darmstadt) im Frequenzbereich von 10^{-1} bis 10^{-4} Hz und im Temperaturbereich von 20 bis 150° C ermittelt, indem Probestäbe mit rechteckigem Querschnitt einer Biegebeanspruchung unterworfen wurden. Vor Beginn der Messungen wurde das Material sorgfältig getempert.

Abb. 1 zeigt die Frequenzabhängigkeit des dynamischen Elastizitätsmoduls und Abb. 2 die der zugehörigen Verlustfaktoren bei verschiedenen Temperaturen. Zusätzlich ist in Abb. 3 die Temperaturabhängigkeit des Elastizitätsmoduls bei verschiedenen Frequenzen dargestellt. Der harte Bereich, in dem sich der Modul als Funktion der Temperatur und Frequenz nur wenig ändert, ist in Abb. 4 getrennt dargestellt.

Aus dem glatten Verlauf aller Meßkurven ist zu erkennen, daß sich mit diesem Verfahren relativ hohe Meßgenauigkeiten erreichen lassen. Wie bereits in der vorangehenden Arbeit (6) ausführlich diskutiert wurde, treten lediglich bei sehr kleinen Werten des Verlustfaktors Streuungen der Meßwerte bis $\pm$ 10%, in Einzelfällen auch bis $\pm$ 20% auf. Daher sind in Abb. 4 die Meßpunkte für den Verlustfaktor der Übersichtlichkeit halber fortgelassen.

B. Poissonkonstante

Für den Temperaturbereich von 20 bis 100 °C wurde mit der gleichen Apparatur (6) der dynamische Schubmodul G bestimmt,

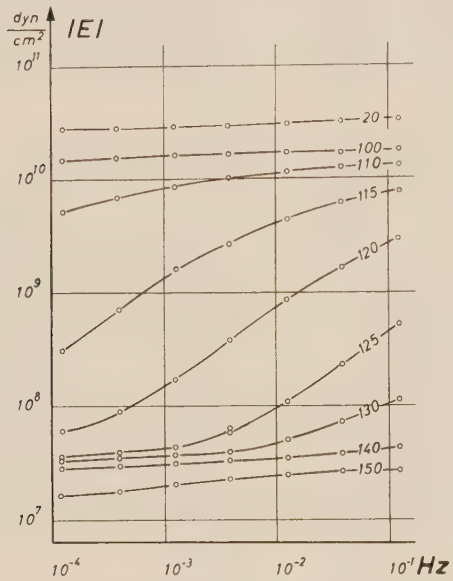


Abb. 1. Frequenzabhängigkeit des Absolutbetrages des dynamischen Elastizitätsmoduls. Als Parameter ist die Temperatur in °C aufgetragen

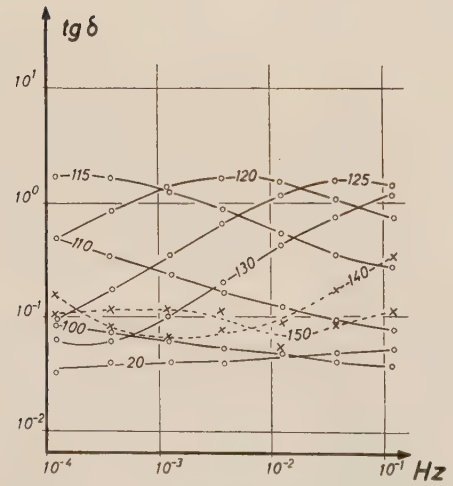


Abb. 2. Frequenzabhängigkeit des Verlustfaktors des Elastizitätsmoduls. Als Parameter ist die Temperatur in °C aufgetragen

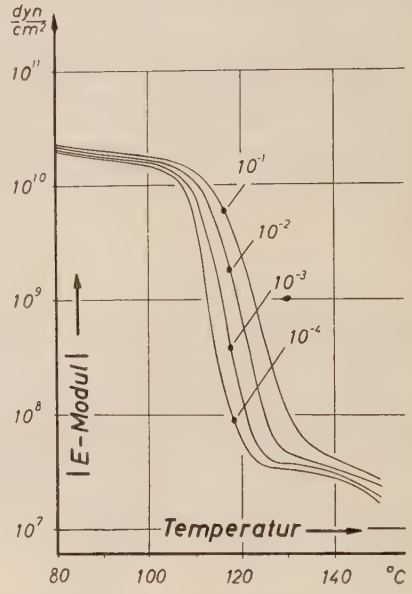


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des Absolutbetrages des Elastizitätsmoduls. Als Parameter ist die Frequenz in Hz aufgetragen

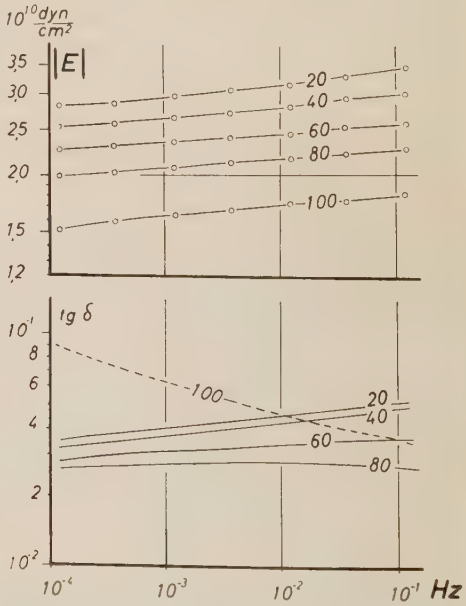


Abb. 4. Frequenzabhängigkeit des Elastizitätsmoduls (oben) und des zugehörigen Verlustfaktors (unten) im hartelastischen Bereich. Als Parameter ist die Temperatur in °C aufgetragen

indem ein Probestab mit rechteckigem Querschnitt einer Torsionsbeanspruchung unterworfen wurde. Die Meßergebnisse sind in Abb. 5 dargestellt. Berechnet man aus den Meßwerten der Abb. 4 und 5 die *Poisson*-konstante μ nach der Formel

$$\mu = \frac{E}{2\,G} - 1\,, \qquad [1]$$

so erhält man das in Tab. 1 zusammengestellte Ergebnis. Hieraus lassen sich zwei Folgerungen ableiten:

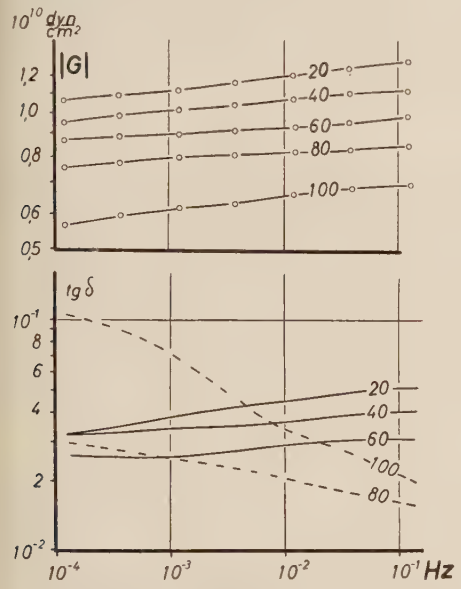


Abb. 5. Frequenzabhängigkeit des Schubmoduls (oben) und des zugehörigen Verlustfaktors (unten) im hartelastischen Bereich. Als Parameter ist die Temperatur in °C aufgetragen

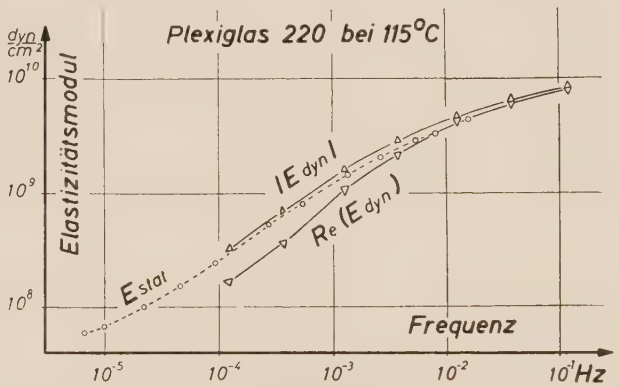


Abb. 6. Vergleich des statischen Elastizitätsmoduls mit dem Absolutbetrag und dem Realteil des dynamischen Elastizitätsmoduls bei einer Temperatur von 115° C. Der Zeitmaßstab der statischen Messung ist hierbei nach der Näherungsformel [2] in den Frequenzmaßstab der dynamischen Messung umgerechnet

1. In dem betrachteten Frequenz- und Temperaturbereich schwankt die *Poisson*-konstante um den Mittelwert 0,31, d. h., sie ist innerhalb der Meßfehlergrenzen nahezu konstant in Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren (7, 8).

2. Wenn man berücksichtigt, daß ein Fehler bei der Bestimmung des Elastizitäts- oder des Schubmoduls von 2% bei der nach Formel [1] berechneten *Poisson*konstanten einen Fehler von etwa 9% verursacht, so lassen sich aus der Tab. 1 Rückschlüsse auf die Meßgenauigkeit der elastischen Moduln im harten Bereich ziehen. Nach dieser Abschätzung liegt die Genauigkeit etwa zwischen $\pm$ 1% und $\pm$ 2%.

Oberhalb der Einfriertemperatur ist diese Meßgenauigkeit etwas geringer, da sich dann die waagerecht liegenden Probestäbe auch bei Querabmessungen von 10 bis 15 mm infolge ihres Eigengewichtes leicht durchbiegen. Zusätzlich macht sich im Hauptdispersionsgebiet die sehr große Temperaturabhängigkeit der elastischen Moduln störend bemerkbar, so daß in diesem Bereich zuverlässige Werte für die *Poisson*-Konstante nur bei sorgfältigster Einstellung der Temperatur und Vermeidung von Temperaturgradienten im Thermostaten ermitteln lassen. Aus diesen Gründen wurden die Messung des Schubmoduls und die Berechnung der *Poisson*-Konstanten vorläufig nur bis zu einer Temperatur von 100° C durchgeführt.

Tabelle 1

Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der aus Elastizitäts- und Schubmodul berechneten *Poisson*konstanten

Frequenz (Hz)	Temperatur 20°C	40°C	60°C	80°C	100°C
$1{,}25 \cdot 10^{-1}$	0,30	0,33	0,32	0,35	0,30
$3{,}75 \cdot 10^{-2}$	0,31	0,31	0,32	0,33	0,29
$1{,}25 \cdot 10^{-2}$	0,30	0,30	0,32	0,32	0,29
$3{,}75 \cdot 10^{-3}$	0,30	0,30	0,31	0,31	0,33
$1{,}25 \cdot 10^{-3}$	0,32	0,30	0,31	0,29	0,31
$3{,}75 \cdot 10^{-4}$	0,31	0,30	0,30	0,31	0,32
$1{,}25 \cdot 10^{-4}$	0,35	0,33	0,30	0,31	0,34

C. Vergleich zwischen statischen und dynamischen Messungen

Während für die Untersuchung des Relaxationsverhaltens eines Stoffes bei sehr kurzen Beanspruchungszeiten die dynamischen Meßmethoden besonders einfach in der Handhabung sind, haben bei sehr langen Beanspruchungszeiten statische Verfahren (Retardations- und Relaxationsversuch) den Vorzug größerer Einfachheit und kürzerer Meßzeiten. Kürzere Meßzeiten bei statischen Versuchen haben zwei Ursachen:

1. Auf Grund theoretischer Überlegungen besteht bekanntlich bei einem Vergleich des statischen mit dem dynamischen Elastizitätsmodul zwischen der Meßzeit t im statischen Versuch und der Frequenz f im dynamischen Versuch in erster Näherung die Beziehung

$$t = \frac{1}{2\pi f} . \qquad [2]$$

2. Nach den vorliegenden Erfahrungen stellt sich bei dynamischen Messungen bei größeren Werten des Verlustfaktors das dynamische Gleichgewicht erst etwa während des dritten Umlaufes mit für die Auswertung hinreichender Genauigkeit ein.

Aus diesen Gründen erfordert eine dynamische Messung größerer Relaxationszeiten etwa die zwanzigfache Meßzeit im Vergleich zur statischen Messung. Wenn auch bekanntlich eine exakte Umrechnung zwischen dynamischen und statischen Meßwerten nur auf dem Umweg über die Auswertung der Relaxations- bzw. der Retardationsspektren möglich ist, so ist es gerade wegen der Umständlichkeit dieses Verfahrens von großer praktischer Bedeutung, nachzuprüfen, mit welcher Genauigkeit sich statische und dynamische Meßkurven nach der Näherungsformel [2] ineinander überführen lassen.

In der vorangehenden Arbeit (6) wurde am Beispiel eines einzelnen *Voigt*-Elementes (Parallelschaltung von Feder und Dämpfungselement) rechnerisch nachgewiesen, daß es zweckmäßig ist, den Absolutbetrag und nicht den Realteil des dynamischen Moduls mit dem aus einem statischen Retardationsversuch (konstante Zugspannung) ermittelten statischen Modul zu vergleichen. Die in Abb. 6 dargestellten Meßergebnisse bestätigen diese Aussage experimentell. Demnach erscheint es bei Berücksichtigung der oben angestellten Überlegung möglich, in einfacher Weise mit befriedigender Genauigkeit die dynamischen Meßkurven nach tieferen Frequenzen hin durch statische Messungen fortzusetzen.

Herrn Prof. Dr. *M. Grütz macher* danke ich für sein förderndes Interesse, Fräulein *Erika Studt* und Herrn *Heinz Eggelsmann* für die Durchführung der Messungen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Die Plexiglasproben wurden freundlicherweise von der Fa. Röhm & Haas, Darmstadt, zur Verfügung gestellt.

Zusammenfassung

Mit der in einer früheren Arbeit (6) beschriebenen Apparatur wurden im Frequenzbereich von 10^{-1} bis 10^{-4} Hz der dynamische Elastizitätsmodul zwischen 20° und 150° C und der dynamische Schubmodul zwischen 20° und 100° C von Polymethacrylsäuremethylester bestimmt. Es wird gezeigt, daß im eingefrorenen Bereich die *Poisson*-Konstante innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Temperatur ist, und daß im Hauptdispersionsgebiet die im Retardationsversuch gemessenen statischen und dynamischen Werte den üblichen Modellvorstellungen entsprechen.

Schrifttum

1) *Becker, G. W.*, Kolloid-Z. **140**, 1 (1955).
2) *Schmieder, K., K. Wolf*, Kolloid-Z. **127**, 65 (1952).
3) *Deutsch, K., B. A. W. Hoff, W. Reddish*, J. Polymer. Sci. **13**, 565 (1954).
4) *Heyboer*, J., Kolloid-Z. **148**, 36 (1956).
5) *Maxwell, B.*, J. Polymer. Sci. **20**, 551 (1956).
6) *Koppelmann, J.*, Rheologica Acta **1**, 20 (1958).
7) *Hoff, E. W. A.*, J. Appl. Chem. (London) **2**, 441 (1952).
8) *Hughes, D. S., E. B. Blankenship, R. L. Mims*, J. Appl. Pyhs. **21**, 294 (1950).

Aus dem Labor für Hochpolymere, Philipps-Universität, Marburg

Veränderungen des dielektrischen Relaxationsspektrums von Hochpolymeren bei Verstreckung und Vorbehandlung

Polycarbonat

Von F. H. Müller und K. Huff

Mit 3 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 1. April 1959)

Beim Verstrecken hochpolymerer Substanzen ändern sich Höhe und u. U. auch Frequenzlage der tg δ-Maxima. Auch können sich neue Maxima ausbilden (1).

Messungen in der gleichen Art und mit der gleichen Methodik wie in der zitierten Veröffentlichung wurden auch für Polycarbonat durchgeführt. Einbezogen wurden hier zusätzlich Einflüsse anderer Vorbehandlung.

Das Material war ein Polycarbonat der Konstitution 4,4′-Dioxydiphenyl-2,2-propan (Farbenfabrik Bayer AG). Untersucht wurde zunächst nur der Tieftemperaturbereich, d. h. das sogenannte Kettenmaximum, das bei

vielen Polymeren von linearem Aufbau zwischen —80 und —120° C zu beobachten ist, sowie der Bereich bis etwa + 100° C. Die Messungen erfolgten stets im absolut trocknen Zustand[1]).

Das Material wurde a) im Anlieferungszustand (als Folie) gemessen. Es wurde b) aufgeschmolzen und abgeschreckt untersucht in einem Zustand, in dem es sehr weitgehend amorph sein dürfte. Andere Proben wurden c) getempert, d. h. bei 300° C aufgeschmolzen und im Bereich von 300°–150° C langsam, mit einer Geschwindigkeit von 0,5°/min, abgekühlt. Weiter wurde das Material im verstreckten Zustand untersucht, und zwar verstreckt d) bei 20° und e) bei 50° C. Die angelieferte Folie war in einer Richtung verstreckt (wahrscheinlich auf der Breitschlitzdüse gespritzt). Es wurde hier quer zu dieser Verzugsrichtung verstreckt.

In sämtlichen Kurven ist das sogenannte Kettenmaximum ca. — 80° bis — 40°, das zu kleinen Kippbewegungen der senkrecht auf der Längsrichtung der Ketten stehenden Partialdipole gehört, gut ausgeprägt.

Im Bereich zwischen 20° und 100° C treten ebenfalls Variationen des Verlustwinkels mit der Temperatur auf, die teilweise als zwar schwache, aber eindeutige Maxima erscheinen. Bei den höheren Frequenzen allerdings wird der Verlauf durch das Kettenmaximum, das rasch mit steigender Frequenz nach höheren Temperaturen rückt, stark verwischt. Auch reicht der Temperaturbereich nach oben darum nicht mehr aus.

In den Abb. 1–3 sind jeweils Kurven gleicher Frequenz für Material mit unterschiedlicher Vorbehandlung zusammengestellt.

Bei allen diesen Kurven liegt der Gang von tg δ für das abgeschreckte Material bei dem hier betrachteten Kettenmaximum am höchsten. Die Werte für die ursprüngliche Folie liegen für alle Frequenzen am niedrigsten.

[1]) Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen vorliegende noch ausführlichere Untersuchungen von Herrn *Krum* erfassen auch den Bereich des Hauptmaximums bis etwa + 180° C. Hierüber wird demnächst berichtet.

Bei den 1 kHz-Kurven erhöht sich das andere Nebenmaximum bei etwa + 60° gegenüber dem Anlieferungszustand sowohl durch Temperung als auch durch Verstreckung bei 20°, während die Kurve für die Verstreckung bei 50° im Vergleich mit dem Anlieferungszustand fast keine Änderung zeigt. Das Material verhält sich also bei Verstreckung bei 20° u. 50° unterschiedlich.

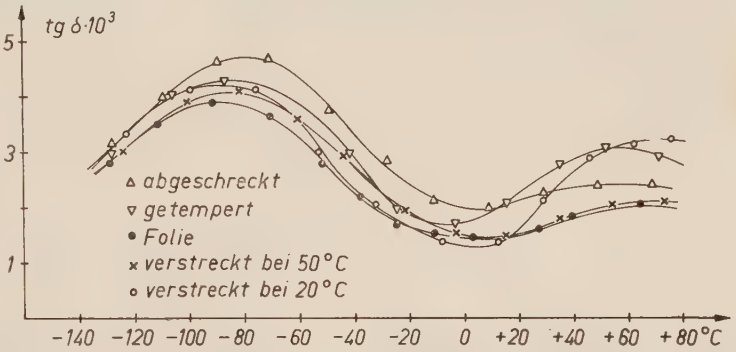


Abb. 1. Kurven tg δ gegen Temperatur für Polycarbonat nach verschiedener Behandlung für 1 kHz

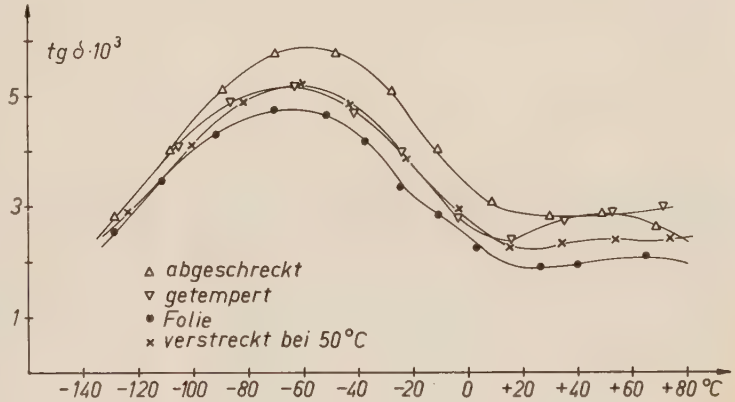


Abb. 2. Wie Abb. 1 für 10 kHz

Die 10 kHz-Kurven zeigen im wesentlichen dieselben Variationen des 2. Nebenmaximums, wenn auch durch das benachbarte Kettenmaximum stärker gestört. In den 100 kHz-Kurven ist das zweite Nebenmaximum nicht mehr zu erkennen. Es ist schon in Temperaturbereiche über 80° verlagert. Das Verhalten im Zwischenbereich zwischen dem Tieftemperatur- und dem Hauptmaximum bedarf eben noch weiterer Klärung.

Wesentlich jedoch ist die *Feststellung*, daß *in den schon zu übersehenden Bereichen* für die Variation der Kurven offensichtlich *die gleichen Regeln* gelten, die sich in Untersuchungen an *Polyamiden*, *Terylen* und anderen Materialien aufstellen ließen.

Insbesondere ist ein Vergleich mit dem Terylen, das wie das Polycarbonat in die Gruppe der Polyester gehört, interessant. Terylen zeigt ebenfalls ein Tieftemperaturmaximum (1), das jedoch wesentlich stärker ausgeprägt ist als beim Polycarbonat: Beim Polycarbonat liegen im untersuchten Frequenzbereich die Maximahöhen zwischen $4–8 \cdot 10^{-3}$, beim Terylen zwischen $10–25 \cdot 10^{-3}$. Die Unterschiede der Maximahöhen zwischen

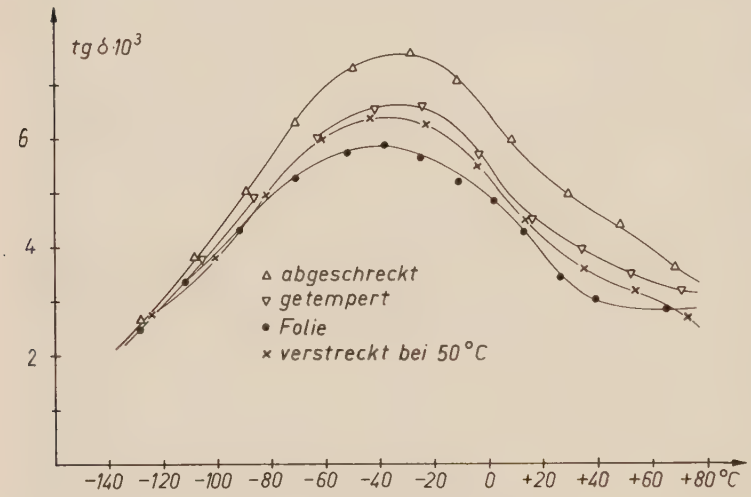


Abb. 3. Wie Abb. 1. für 100 kHz

abgeschrecktem und getempertem Material liegen zwar in der gleichen Richtung – es tritt bei beiden Substanzen eine Erniedrigung der Verlustwinkelmaxima auf –, jedoch ist diese Erniedrigung beim Terylen wesentlich größer; sie beträgt beim Terylen $1 \cdot 10^{-2}$ und beim Polycarbonat $1 \cdot 10^{-3}$. Nach unseren bisherigen Erfahrungen ist hieraus der Schluß zu ziehen, daß bei einer Temperaturbehandlung das Terylen stärker kristallisiert, wie dies schon an anderen Stellen betont wurde (1); (s. auch *Reddish*, Faraday Trans.), während das Polycarbonat nur sehr schwach kristallisiert. Gestützt wird dieser Schluß durch die Beobachtung, daß Terylen beim Tempern spröde wird, während Polycarbonat seine Flexibilität beibehält.

Tabelle 1

Aktivierungsgrößen für das Tieftemperaturmaximum (Kettenmaximum) bei — 100 bis — 60° C
Werte berechnet für $T = 300°$ (insbes. $T\Delta S^*$)

Zustand	ΔE^*	ΔH^*	ΔG^*	$T\Delta S^*$
Aufgeschmolzen, abgeschreckt	8,8	8,2	8,7	— 0,5
Aufgeschmolzen, getempert	8,7	8,1	8,5	— 0,4
Folie im Anlieferungszustand	8,0	7,4	8,5	— 0,9
verstreckt bei 50°	8,6	8,0	8,5	— 0,5
verstreckt bei 20°	8,3	7,7	8,4	— 0,7

Das Kettenmaximum des Polycarbonats erlaubt auch eine Analyse hinsichtlich der Aktivierungsgröße.

Aus der üblichen Auftragung von $\log \nu_{max}$ gegen $1/T$ ergeben sich Geraden, deren Neigung und Lage die experimentelle Aktivierungsenergie ΔE^* und schließlich Aktivierungsenthalpie ΔH^* und Aktivierungsentropie ΔS^* zu berechnen gestatten[2]).

Die erhaltenen Werte sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die experimentelle Aktivierungsenergie erweist sich im Anlieferungszustand etwas niedriger als für sämtlichen anderen Zustände, die innerhalb der Fehlergrenzen den gleichen Wert ergeben. Diese Variation liegt jedoch wenig über dem Meßfehler.

Der Entropieanteil für die Aktivierung ist für alle Zustände sehr klein, aber negativ.

Es ist eine allgemeine Erfahrung, daß der Entropieanteil klein mit dem Wert der Aktivierungsenergie wird. Für kleine Moleküle sind demgemäß negative Entropiewerte schon häufiger errechnet worden (3). Man hat sie so gedeutet, daß während des Platzwechselvorgangs die beim Platzwechsel selbst für die kippende Gruppe auftretende Erhöhung der Unordnung überkompensiert wird durch eine Erhöhung der Ordnung in der Umgebung, verursacht durch das während des Platzwechsels erfolgende Zusammenrücken der Molekülteile in der engeren Umgebung zur Freimachung des entsprechenden Platzes für die Umlagerung. Es bestehen kaum Bedenken, diese Deutung auch für den vorliegenden Fall anzuwenden, obwohl die Aktivierungsenergiewerte etwa 4 mal höher liegen als bei den beobachteten Fällen für niedermolekulares Material.

Unsere Messungen stehen nicht unbedingt im Widerspruch zu einer von *Schnell* angegebenen Kurve (4). Dort ist zwar der Verlustwinkel unterhalb des Hauptmaximums als

[2]) Letzteres unter den üblichen Voraussetzungen, die samt den Auswertungsformeln an anderer Stelle ausführlich diskutiert wurden (2).

konstant gezeichnet, doch sieht man in der *DK*-Kurve eine Stufe bei + 60°, die dem von uns beobachteten zweiten Nebenmaximum entspricht.

Für die Überlassung des Untersuchungsmaterials sei auch an dieser Stelle der Firma Bayer, Leverkusen, verbindlichst gedankt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Unterstützung dieser Untersuchungen.

Zusammenfassung

Dielektrische Messungen an Polycarbonatproben von verschiedenem Verstreckungszustand und verschiedener Vorbehandlung zeigen Veränderungen des Relaxationsspektrums, die den Beobachtungen an anderen untersuchten Substanzen wie Polyamiden, Terylen etc. vollkommen entsprechen. Die Untersuchungen wurden seinerzeit mit den anderen Messungen zusammen durchgeführt, doch erfolgt die Veröffentlichung der Werte erst jetzt.

Diese Ergebnisse lagen also schon 1956 zusammen mit denen aus Zit. 1 vor.

Schrifttum

1) *Huff, K.* und *F. H. Müller*, Kolloid-Z. **153**, 5 (1957) (Diss. *K. Huff*, Marburg 1956).

2) *Müller, F. H.* und *O. Broens*, Kolloid-Z. **140**, 121 und **141**, 20 (1955) (Diss. *O. Broens*, Marburg 1954).

3) *Whiffen, D. H.* und *H. W. Thompson*, Trans. Faraday Soc. **42** A, **114** (1947). s. a. *F. H. Müller* und *Chr. Schmelzer*, Erg. d. ex. Naturwiss. **25** (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1951).

4) *Schnell, H.*, Angew. Chemie **68**, 633 (1956).

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Beprechung vorbehalten)

Bersin, Th.-St. Gallen/Schweiz: **Biochemie der Hormone.** VIII, 342 Seiten mit 16 Abbildungen (Leipzig 1959, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.). Preis: Kunstl. DM 27,—.

Hodgman, Charles D.-Cleveland: **Handbook of Chemistry and Physics.** 40. Auflage. XXII, 3456 Seiten (Weinheim/Bergstr. 1958, Verlag Chemie GmbH). Preis: Geb. DM 53,—.

Sergejewa, A. S.-Moskau: **Chemie des Holzes und der Zellulose.** VIII. 143 Seiten mit 26 Abbildungen (Dresden 1959, Theodor Steinkopff). Preis: Kart. DM 6,50.

Wyckof, Ralph W. G.: **Crystal Structures – Supplement IV, Additions to Chapters IX, X, XIII-XI (1959).** (New York 1959, Interscience Publishers, Inc.). Preis: $ 22,—.

Referate

1. Geschichtliches und Biographisches

Auerbach, R. (Phys. Lab. d. Pintsch Bamag AG., Berlin). **Die Emanzipation der Kolloidchemie.** (Chemiker-Ztg. **82**, 2–5, 1958.)

Diskussion der „Dispersoidik" als gleichfalls allgemeingültiges Pendant zur „Energetik", verfolgt an der historischen Entwicklung der Anschauungsweise der Kolloid-Chemie.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Diederichs (Phys. Inst. der T.H. Braunschweig). **Zur Genauigkeit von Polarisationsfiltern.** (Optik **15**, 35–42, 1958.)

Bei polarometrischen Messungen mit Polarisationsfiltern können manchmal erhebliche Fehler auftreten. Ihre Quellen wurden rechnerisch und experimentell untersucht. Als Hauptübel erwies sich dabei die Doppelbrechung in den Deckgläsern. Ihre Ausschaltungsmöglichkeiten werden diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Hanssen, K.-J. (Phys.-techn. Bundesanstalt, Braunschweig). **Zur Systematik asymmetrischer Elektronen-Einzellinsen.** (Optik **15**, 304–317, 1958.)

Die durch eine Elektronen-Einzellinse hervorgerufene Querschnittsvergrößerung eines Parallelstrahlenbündels im teleskopischen Arbeitspunkt ist für die asymmetriebedingten Brechkraftabweichungen in der Nachbarschaft dieses Punktes kennzeichnend. Beziehungen werden angegeben, die auch im Bereich des ersten Brechkraftmaximums in guter Übereinstimmung mit den Messungen an zwei asymmetrischen elektrostatischen Einzellinsen stehen. Der Brechkraftverlauf in diesem Bereich ist in guter Näherung der gleiche wie der eines Ersatzsystems aus zwei dünnen Linsen in geeignetem festen Abstand, deren als variabel angenommenen Brennweiten in allen Arbeitspunkten in einem festen Verhältnis zueinander stehen. Letzteres ist durch die Bündelverbreiterung der Elektronenlinse im teleskopischen Arbeitspunkt bestimmt. Auch der charakteristische Verlauf der Hauptpunktlagen läßt sich durch dieses Ersatzsystem in seinem wesentlichen Verlauf richtig beschreiben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lippert, W. (Max-Planck-Inst. f. Biophysik, Frankfurt a. M.). **Über Objektveränderungen im Elektronenmikroskop.** (Optik **15**, 293–303, 1958.)

Die Veränderung des Kontrasts dünner Folien aus Kohle, Polystyrol, Formvar, Polymethylmethacrylat und Zaponlack bei Bestrahlung im Elektronenmikroskop wurde als Funktion der auf die Folien aufgefallenen Ladungsdichte bestimmt. Dabei wurden die Stromdichten so gering gewählt, daß die beobachteten Effekte nur auf die Ionisation zurückzuführen sind. Jede einzelne der untersuchten Substanzen zeigt ein ganz spezifisches Verhalten, das näher beschrieben und diskutiert wird. Der Substanzverlust ist erwartungsgemäß ein Volumeneffekt, die Substanzeinlagerung ein Oberflächeneffekt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Meyer (Darmstadt). **Farbfehler und Auflösungsvermögen bei Elektronenmikroskopen.** (Optik **15**, 43–46, 1958.)

Die Wirkung des Farbfehlers auf das Auflösungsvermögen von Elektronenmikroskopen wird näherungsweise berechnet. Dabei wird im Gegensatz zu den üblichen Abschätzungen gefunden, daß die Auflösungsgrenze bei sehr großem Farbfehler nur um einen Faktor von 1,4 höher liegt als bei verschwindendem Farbfehler.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schrader, W. (Phys. Inst. der T.H. Braunschweig). **Zur Theorie der Dispersionsfilter (Christiansen-Farbfilter).** (Optik **15**, 265–274, 1958.)

Entwicklung einer einfachen Beugungstheorie für die Halbwertsbreite des spektralen Durchlässigkeitsbereichs eines *Christiansen*-Farbfilters, deren Ergebnisse mit einer andersartigen Ableitung von *C. V. Raman* übereinstimmen. Die Theorie ließ sich experimentell in Abhängigkeit von den Parametern Korngröße, Schichtdicke und Temperatur bestätigen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Zinzen, A. (Berlin). **Größenarten und Begriffe.** (Phys. Bl. **15**, 20–27, 1959.)

Die vom Verfasser durchgeführte Untersuchung über das Wesen physikalischer Begriffe, Größenarten, Dimensionen, Größen und Einheiten zeigt, daß im physikalischen Kalkül kein grundsätzlicher Unterschied zwischen zählbaren und meßbaren Größen besteht. Einheiten sind demnach in jedem Falle konventionell festgesetzte Vergleichsquanten, die man benötigt, um den Wert von Größen angeben zu können. Stimmt ein Vergleichsquantum seinem Wert nach mit einem naturgegebenen Elementarquantum überein, so ist es doch mit dem Elementarquantum als Ding nicht identisch, sondern behält seinen Charakter als willkürlich festgesetztes Vergleichsquantum. Die Arbeit führt schließlich auf die Unterscheidung zwischen den bestehenden geschlossenen Einheitssystemen der Physik und einem offenen Einheitensystem.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Physikalische Chemie

Andrews, E. H. (Imperial Chem. Industries Ltd., Fibres Div., Harrogate, Yorks., Großbritannien). **Abkühlung eines Spinnfadens.** (Brit. J. appl. Phys. **10**, 39–43, 1959.)

Die Abkühlung in einer in Fadenform gebrachten Polymerenschmelze wird für den Fall betrachtet, daß der verfestigte Faden in einiger Entfernung von der Düse aufgewickelt wird. Die Gleichungen für den Wärmefluß werden angesetzt und näherungsweise mit Hilfe empirischer Daten gelöst. Die vorausgesagte Temperatur-Abstand-Beziehung erwies sich dabei als ziemlich richtig, obwohl die sich theoretisch ergebende radiale Temperaturverteilung innerhalb der Fadenlinie nur innerhalb von 20% korrekt ist. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Bellemans, A. (Univ. Libre, Fac. des Sci., Bruxelles, Belgien). **Direkte Ableitung der Oberflächenspannung von Lösungen aus dem Integral für die Konfiguration.** (Bull. Cl. Sci., Acad. roy. Belgique [5], **43**, 663–668, 1957.)

Eine auf der Theorie der „übereinstimmenden Lösungen" von *Longuet-Higgins* (Proc. Roy. Soc. A **205**, 247, 1951) beruhende Näherungsmethode wird zur Berechnung der Oberflächenspannung von Gemischen angewandt. Diese geht direkt vom Integral für die Konfiguration des Systems aus, da dieses eine Funktion der Oberflächenspannung bildet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Eveson, G. F., E. W. Hall u. *S. G. Ward* (Dept. of Mining, Univ. of Edgbaston, Birmingham, Großbritannien). **Wechselwirkung zwischen zwei gleichgroßen, gleichschnell sedimentierenden Kugeln bei der Bewegung durch eine viskose Flüssigkeit.** (Brit. J. appl. Phys. **10**, 43–47, 1959.)

Die Wechselwirkung zwischen zwei gleichen zusammen in einer viskosen Flüssigkeit sedimentierenden Kugeln wurde als Funktion ihrer gegenseitigen Abstände und der Winkel der Verbindungslinien zwischen ihren Zentren und der Horizontalen experimentell untersucht. Die Ergebnisse werden durch einfache empirische Gleichungen ausgedrückt und im Hinblick auf die theoretischen Voraussagen anderer Bearbeiter diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hart, J. (Carleton Univ., Ottawa, Canada). **Korrektur für die viskoelektrische Konstante.** (J. chem. Phys. **29**, 960–961, 1958.)

Passiert eine Flüssigkeit innerhalb eines angelegten elektrischen Feldes die Kapillare eines Viskosimeters, so wird die dazu benötigte Zeit gegenüber dem feldfreien Fall durch zwei einander überlagerte Effekte beeinflußt, nämlich den viskoelektrischen Effekt und dielektrische Erwärmung. Gegenüber der von *Dodd* (Proc. Phys. Soc. [London] **61**, 97, 1948) angegebenen Extrapolationsmethode wird unter Neufestlegung des als Mittelwert für die Änderung der Kapillartemperatur während des Flüssigkeitdurchlaufes einzusetzenden Wertes die durch den viskoelektrischen Effekt bedingte wahre Viskositätsänderung ermittelt, wodurch der dielektrische Verlustfaktor eine Korrektur um $\sim 10\%$ erfährt, während die Fehlergrenze der viskoelektrischen Konstante etwa 25% beträgt. Eine Nachrechnung der Ergebnisse von *Andrade* und *Hart* (Proc. Roy. Soc. [London] **A 225**, 463, 1954) ergab nunmehr, daß der viskoelektrische Effekt bei hohen Audiofrequenzen vernachlässigt werden kann. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Janeschiz-Kriegl, H. (Centraal Laboratorium T.N.O., Delft, Niederlande). **Über die Verwendung der Einstellzeit des thermischen Störeffektes zur Messung der Strömungsdoppelbrechung.** (Physica **24**, 913–919, 1958.)

Bei Messungen der Strömungsdoppelbrechung in der gewöhnlichen *Couette*-Apparatur tritt ein optischer Störeffekt auf, der durch Reibungswärme erzeugt wird (*Björnståhl*, Z. Physik **119**, 245, 1942). Da zur Ausbildung stationärer Temperaturverteilung eine gewisse Zeit erforderlich ist, tritt dieser Effekt in dem Augenblick des Einschaltens der Apparatur noch nicht auf. Nach *Björnståhl* nimmt die Einstellzeit mit dem Quadrat der Spaltbreite zu und ist umgekehrt proportional zur Temperaturleitzahl der Lösung. Folglich wird bei engem Spalt die Einstellzeit ungemein kurz. Da die Reibungswärme, die von der strömenden Flüssigkeit entwickelt wird, durch die Zylinderwände abgeleitet wird, hängt die Länge der Einstellzeit ebenso von der Wärmeleitfähigkeit der Zylinderwände ab, wenn Metallzylinder mit äußerst hoher Wärmeleitfähigkeit verwendet werden. Die Brauchbarkeit von Zylindern mit geringer Wärmeleitfähigkeit wird an einem Spezialfall diskutiert. Aus den Berech-

nungen ist zu schließen, daß der auftretende Anstieg der Einstellzeit nicht beträchtlich ist. Somit läßt sich durch die Verwendung von Metallzylindern keine wesentliche Verbesserung erreichen. Nur bei Verwendung eines relativ breiten Spaltes wird die Einstellzeit hinreichend groß. Somit läßt sich die Methode nur für viskose Flüssigkeiten (konzentrierte Lösungen, Polymerschmelzen usw.) empfehlen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Kuzmak, J. M. u. *P. J. Sereda* (National Res. Council, Canada). **Mechanismus der Bewegung von Wasser durch poröse Stoffe bei Vorliegen eines Temperaturgradienten. I. Einführung eines Dampfspaltes in ein gesättigtes System.** (Soil Sci. **84**, 291 bis 299, 1957.)

Die Bewegung von Wasser durch poröse Körper unter dem Einfluß eines Temperaturgradienten wurde an zwei nahe aneinanderliegenden, nur durch schwache dampfgefüllte Spalte mittels dünner Folien getrennten porösen verschieden temperierten Platten mit planen Oberflächen feiner oder grober Textur verfolgt. Solange im Spalt Sättigungszustand vorlag, war kein Wasserdurchtritt als Folge der Temperaturdifferenz festzustellen. Solcher trat jedoch ein und stieg an mit zunehmender Entsättigung. Die Ergebnisse stützen die Theorie, daß der Feuchtigkeitsübergang von warmen nach kalten Bezirken in porösen Materialien in der Dampfphase und nicht in Form von Filmen erfolgt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Yang, J. T. (Res. and Development Div., Amer. Viscose Corp., Marcus Hook, Pa., USA). **Bestimmung der Viskositätszahl starrer Teilchen bei Schergeschwindigkeit 0.** (J. physic. Chem. **62**, 894 bis 895, 1958.)

Die Bestimmung der Viskositätszahl bei Schergeschwindigkeit 0 läßt sich mit Hilfe von Messungen der Strömungsdoppelbrechung durchführen, ohne daß ein Viskosimeter mit extrem geringer Schergeschwindigkeit zur Verfügung steht. Dies ist möglich, da Viskositätszahl und Extinktionswinkel (bei Strömungsdoppelbrechung) beide eine Funktion des Verhältnisses zwischen Schergeschwindigkeit D und Rotationsdiffusionskonstante x der Substanz, also von D/x sind. Die Brauchbarkeit dieser Methode wurde an einer kolloidalen Lösung von Zellulosekristalliten getestet, für die sich die beste Übereinstimmung der Daten bei Voraussetzung abgeplatteter Ellipsoide als Teilchenform ergab. Damit bietet sich zusätzlich die Möglichkeit zur Unterscheidung zwischen möglichen Teilchenmodellen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kegeles, G. u. *M. S. Rao* (Dept. of Chem., Clark Univ. Worchester, Mass., USA). **Ultrazentrifugierung chemisch reagierender Systeme.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5721–5724, 1958.)

Es wird die Anwendbarkeit der *Archibald*-Methode zur Bestimmung von Molekulargewichten auf solche Systeme kritisch untersucht, die während der Sedimentation chemisch reagieren; es wird gezeigt, daß die Gleichungen zur Berechnung der Konzentrationsverteilung am oberen Meniskus und am Boden der Ultrazentrifugen-Zelle, die sowohl für monodisperse ideale Lösungen wie auch für polydisperse unideale Lösungen gelten, auch auf chemisch reagierende Systeme anwendbar sind. Die möglichen Effekte des Zentrifugalfeldes auf das chemische Gleichgewicht werden diskutiert. Die Interpretierung von Ultrazentrifugen-Experimenten mit chemisch reagierenden Systemen nach der *Archibald*-Methode dürfte wesentlich eindeutiger sein als die von korrespondierenden Experimenten nach der Sedimentationsgeschwindigkeitsmethode.
G. Rümmler (Frankfurt a. M.)

Emmerich, A. u. *F. Rosskopf* (Inst. f. landwirtschaftl. Technol. und Zuckerind. T.H. Braunschweig). **Über die Viskosität im Dreistoffsystem Saccharose-Elektrolyt-Wasser.** (Z. Elektrochem. **62**, 1115–1118, 1958.)

Die Viskosität wäßriger Saccharoselösung ändert sich bei Elektrolytzusatz je nach den Hydratations- bzw. Solvatationseigenschaften der beteiligten Ionen. Durch Zusätze von Alkalihalogeniden, die auch als Verunreinigung in technischen Zuckerlösungen beteiligt sind, wurde die Änderung der Viskositätswerte unter Konstanthaltung des Verhältnisses Saccharose zu Salzlösung in jeder Meßreihe festgestellt. Die Erniedrigung der Viskosität wird dadurch gedeutet, daß die voluminösen, assoziierten Achtermolekeln unter dem Einfluß der elektrostatischen Kräfte der Ionen zerstört werden. Dem steht ein viskositätserhöhender Einfluß der Ionenhydrate gegenüber, der naturgemäß bei der größeren Hydratation des Na- oder Lithiumchlorids überwiegt, da sich die Lösung durch Wassereinbau in diese Ionen so verhält, als ob die Saccharosekonzentration zunähme.

Außerdem ist wahrscheinlich, daß sich um die Ionen Solvatkomplexe anordnen, die durch Saccharoseeinlagerung ein großes Volumen besitzen und somit die Viskosität erhöhen.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Münster, A. u. *K. Sagel* (Metall-Lab. der Metallgesellschaft A.G. Frankfurt a. M.). **Entmischung und kritischer Punkt in flüssigen und festen Gemischen.** (Z. Elektrochem. **62**, 1075–1082, 1958.)

Im Gegensatz zur Entmischung flüssiger binärer Gemische, bei denen man beim kritischen Punkt auf Grund der *van Laar-Guggenheim*schen Formel genaue Aussagen machen kann, zeigen feste Lösungen in ihren Entmischungskurven einen andersartigen Verlauf. Die kubische Formel ist hier nicht anwendbar, in der Nähe des kritischen Punktes ist kein Übergang in die Horizontale zu beobachten. Allerdings tritt die kritische Opaleszenz in festen Lösungen wie in flüssigen Gemischen auf. Am System Aluminium-Zink wird die Übereinstimmung der theoretischen Voraussage mit der Messung gezeigt. Die horizontale Entmischungskurve bei flüssigen Gemischen spricht für eine kritische Konzentration und erschwert die Definition des kritischen Punktes. Im Gegensatz dazu stellt der kritische Punkt bei den festen Lösungen ein exaktes Maximum dar. Eine Entscheidung wird die genaue Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der kritischen Opaleszenz bringen.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

Smellie, R. H. jr. u. *V. K. La Mer* (Dept. of Chem., Trinity Coll., Hartford, Conn., USA u. Dept. of Chem., Columbia Univ., New York, N.Y., USA). **Ausflockung, Sedimentation und Filtration von Phosphatgelen. VI. Mitteilung: Eine quantitative Theorie der Filtration von ausgeflockten Suspensionen.** (J. Coll. Sci. **13**, 589–599, 1958.)

Es wird eine quantitative Theorie der Filtration von ausgeflockten Suspensionen polymerer Stoffe

entwickelt. Die Theorie, die auf der einfachen Annahme, daß Adsorption, Geometrie und Permeabilität das Verhalten beim Filtrieren erklären, beruht, vermag experimentell beobachtete Änderungen der Filtriergeschwindigkeit mit der Konzentration des Geles zu erklären. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Brush, S. G. (Mathemat. Inst., Univ. Oxford, Großbritannien). **Statistische Thermodynamik der Mischungen.** (Trans. Far. Soc. **54**, 1781–1785, 1958.)

Eine allgemeine quasi-chemische Näherung für das *Ising*-Problem wird formuliert, aufbauend auf der Methode von *Guggenheim*. Eine explizite Gleichung, die die kritische Lösungstemperatur bestimmt, wird angegeben. Sie ist in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von *Barker* (Proc. Roy. Soc. **A 216**, 45, 1953). Es wird gezeigt, wie die freie Energie der Mischung und die Mischungsentropie berechnet werden kann. Für ein quadratisches Gittermodell werden neue Ergebnisse mitgeteilt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Bunn, C. W. u. *D. R. Holmes* (Imperial Chemical Industries Ltd. Plastics Division, Welwyn, Großbritannien). **Kettenkonfiguration in Kristallen von einfachen linearen Polymeren.** (Disc. Far. Soc. **Nr. 25**, 95–103, 1958.)

Die die Kettenkonfiguration in kristallinen Bezirken von einfachen Polymertypen bestimmenden Faktoren werden diskutiert.

Im wesentlichen sollen drei Einflüsse eine bedeutende Rolle spielen: 1. Ein Orientierungseffekt, der eine Zick-Zack-Konfiguration in gesättigten Molekülen begünstigt, 2. eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen benachbarten Substituenten oder zwischen Substituent und Kettenatom, 3. ein Packungseffekt, welcher die Wahl zwischen Konfigurationen von nahezu gleicher Energie in eine bestimmte Richtung dirigiert.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Danusso, F. u. *G. Moraglio* (Instituto di Chimica Industriale del Politechnico, Milano, Italien). **Über das Verhalten von isotaktischem und ataktischem Polypropylen in Lösung.** (Makromol. Chem. **28**, 250–252, 1958.)

Es wurde eine Beziehung zwischen der intrinsic viscosity und dem Molekulargewicht von ataktischem Polypropylen in Toluol (bei 30°) und in Dekalin (bei 135°) aufgestellt. Das Molekulargewicht wurde osmotisch bestimmt, die Viskositätszahl mit einem *Desreux-Bischoff*-Viskosimeter. Die lineare Beziehung zwischen $\log[\eta]$ und $\log \overline{M}_n$ wird mit einer Gleichung von *Chiang* (J. Polymer Sci. **28**, 235, 1958) verglichen, der isotaktische Präparate mit Hilfe der Lichtstreuung untersuchte. Die Verfasser gelangen zu dem Ergebnis, daß beträchtliche Differenzen zwischen dem viskosimetrischen Verhalten von isotaktischem und ataktischem Polypropylen bestehen.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Kern, W. u. *K. J. Rauterkus* (Organ.-chem. Inst. der Univ. Mainz). **Synthese von Makromolekeln einheitlicher Größe. IV. Die Grundlagen des Duplikationsverfahrens.** (Makromol. Chem. **28**, 221–236, 1958.)

Es konnte gezeigt werden, daß die *Flory*sche Polykondensationstheorie in der speziellen Form des Duplikationsverfahrens anwendbar ist. Für das Verfahren selbst bedeutet dieses Ergebnis, daß sämtliche Reaktionsprodukte einer scharfen Fraktionierung unterworfen werden müssen, um bei weiterer Duplizierung keine sich auf die Unreinheit der Substanzen gründende Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung hervorzurufen. Die Darstellung und Charakterisierung von Makromolekülen einheitlicher Größe wird beschrieben.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Hörbe, R., O. Knacke u. *K. E. Prescher* (Max-Vollmer-Institut für Physikal. Chemie d. T.H., Berlin). **Kondensation strömender Dämpfe.** (Keimbildung und Diffusion). (Erzmetall **11**, 383–388, 1958.)

Bei Kondensation ohne homogene Keimbildung im Dampfraum erfolgt die Abscheidung an den Gefäßwänden. Die Geschwindigkeit der Abscheidung ist dann durch die Gasdiffusion bedingt und kann deshalb vorausberechnet werden. Zu berücksichtigen ist jeweils, ob Kondensationshemmungen an den Gefäßwänden vorliegen. Für homogene Keimbildung im Dampfraum verlangt die Theorie eine sehr hohe kritische Übersättigung. Bei der Kondensation von Schwefeldampf in Stickstoff wurde Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment beobachtet. Da die Voraussetzungen der Keimbildungstheorie den experimentellen Verhältnissen nicht völlig entsprechen, kann diese Übereinstimmung teilweise zufällig sein. Bei Keimbildung in technischen Prozessen hat man auf den großen Einfluß von Fremdkeimen und kapillaraktiven Stoffen sowie auf die Möglichkeit der Bildung neuer Verbindungen zu achten. Für den Mechanismus der Kondensation ist es belanglos, ob eine feste oder flüssige Phase gebildet wird.

F. Peters (Hagen/W.)

c) *Anorganische Chemie*

Shirai, T. u. *M. Nishikawa* (Chem. Inst., Coll. of General Educ., Univ. of Tokyo, Japan). **Viskosität von geschmolzenem Ammoniumnitrat, sowie von Salzlösungen darin.** (Sci. Pap. College gen. Educ., Univ. Tokyo **8**, 61–67, 1958.)

An geschmolzenem Ammoniumnitrat und Lösungen von Salzen darin wurden Viskositätsmessungen unter Verwendung eines modifizierten *Ostwald*-Viskosimeters im Temperaturintervall zwischen 160° bis 180° durchgeführt. Aus der Neigung der Kurve von $\log \eta$ gegen $1/T$ wurde die Aktivierungsenergie für das viskose Fließen ermittelt. Man fand weiter, daß eine gewisse Beziehung zwischen der Anordnung der Ionen und der Aktivierungsenergie der Lösungen besteht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cremer, E., T. Kraus u. *E. Ritter* (Physikal.-chem. Inst. der Univ. Innsbruck und Forsch.-Lab. der Gerätebau-Anstalt Balzers, Innsbruck, Österreich). **Über das Absorptionsvermögen dünner Siliciumoxydschichten in Abhängigkeit vom Oxydationsgrad.** (Z. Elektrochem. **62**, 939–941, 1958.)

SiO wurde unter verschiedenen Bedingungen bei Sauerstoffdrucken zwischen $5 \cdot 10^{-6}$ und $1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg aufgedampft, so daß Schichten erhalten wurden, die eine Zusammensetzung zwischen SiO und SiO_2 aufweisen. Der Sauerstoffgehalt der Schicht sowie das Absorptionsvermögen im Bereich von 320–500 mμ wurden ermittelt, wobei sich zeigte, daß bei Schichten aller O/Si-Verhältnisse $> 1{,}5$ fast keine Absorption gefunden wird. Erst im Bereich O/Si $< 1{,}5$ steigen die

Extinktionskonstanten mit abnehmendem Oxydationsgrad bis zum Verhältnis O/Si = 1 annähernd linear an. Man kann dieses Verhalten durch die Annahme einer Verbindung Si_2O_3 deuten.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Fujii, T. u. *H. C. Thomas* (Sterling Chem. Lab., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Selbstdiffusion von Natriumionen in Agargelen.** (J. Phys. Chem. **62**, 1566–1568, 1958.)

Selbstdiffusionskoeffizienten von Natriumionen in Agargelen von vier verschiedenen Zusammensetzungen, die mit 0,05 *n* NaCl-Lösung hergestellt worden waren, wurden bei vier Temperaturen zwischen 2,8° und 35° gemessen. Wenn w die Gewichtsprozente Agar im Gel bedeuten, lassen sich die Ergebnisse der Messungen im w-Bereich von 0,4 bis 3,0 durch die Gleichung für den Diffusionskoeffizienten D folgendermaßen ausdrücken: $D = (0{,}0156\, w^{2/3} - 0{,}0052) \cdot \exp\,[-(5930 - 1910\, w^{1/3})/RT]$.

Die Form des Ausdrucks wird diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Hermans, J. J. u. *A. M. Ryke* (Cellulose Res. Inst., Univ. Coll. of Forestry, Syracuse, N.Y., USA). **Die Verteilung der Partikelgröße in kolloidaler Kieselsäure nach Messungen mit der Ultrazentrifuge.** (J. Coll. Sci. **13**, 508–509, 1958.)

Es wurden verschiedene kolloidale Kieselgel-Präparate (Ludox) ultrazentrifugiert und theoretische Überlegungen angestellt, die die Verteilung der Partikelgröße betreffen. Die Ergebnisse bestätigen Messungen, die von *Alexander* und *Iler* mit Methoden der Lichtstreuung, Elektronenmikroskopie und Stickstoffabsorption durchgeführt wurden. Die Diffusion konnte in Anbetracht der relativ großen Partikel vernachlässigt werden.

G. Rümmler (Frankfurt a. M.)

Simon, A. u. *H. Richter* (Inst. f. anorg. u. anorg.-techn. Chem. der T.H. Dresden). **Viskositätsmessungen an wäßrigen Perchlorsäurelösungen.** (Z. anorg. Chem. **297**, 137–138, 1958.)

Es wurden erneute Viskositätsmessungen von wäßrigen Perchlorsäurelösungen ausgeführt, die gut mit den Ergebnissen anderer Autoren übereinstimmen. Ein Viskositätsmaximum liegt bei 80% Perchlorsäure. Dies entspricht einer Zusammensetzung von $HClO_4 \cdot 1{,}5\, H_2O$. Die Kurven lassen bei der Zusammensetzung des Dihydrates keine Unstetigkeiten erkennen. Die Messungen wurden in einem Spezial-*Höppler*-Viskosimeter ausgeführt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Weiss, A. (Eduard-Zintl-Inst. f. anorg. und physik. Chem. der T.H. Darmstadt). **Über das Kationenaustauschvermögen der Tonminerale. I. Vergleich der Untersuchungsmethoden.** (Z. anorg. Chem. **297**, 232–256, 1958.)

Die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Kationenaustauschvermögens der Tonminerale und Tone wurden experimentell miteinander verglichen, indem der Einfluß der Verweilzeit in der Austauschlösung, des p_H-Wertes, der Art der Anionen und der Trocknung vor der Bestimmung untersucht wurde. Um genaue Werte zu erhalten, ist eine quantitative Stoffbilanz unter Erfassung aller Kationen und Anionen in der Austauscherlösung und im Bodenkörper erforderlich. Für Untersuchungen an natürlichen oder technisch aufbereiteten Kaolinen oder Tonen soll die Genauigkeit verschiedener bekannter Schnellverfahren ausreichen. Austauschbare Wasserstoffionen können weder mit 0.01-n-Säure noch durch Elektrodialyse oder Kontaktaustausch mit anderen Ionenaustauschern ohne irreversible Schädigung der Tonminerale quantitativ eingeführt werden.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Weiss, A. u. *E. Michel* (Eduard-Zintl-Inst. f. anorg. u. physik. Chem. der T.H. Darmstadt). **Über Kationenaustausch und innerkristallines Quellungsvermögen bei kettenförmigen Polyphosphaten.** (Z. anorg. Chem. **296**, 313–332, 1958.)

Die Annahme, daß die Enthärtung von Wasser mit Polyphosphaten als Ionenaustauschreaktion aufzufassen ist, konnte durch einschlägige Versuche erhärtet werden. Nach dem Eintausch großer quartärer Alkylammoniumionen oder Alkylpyridiniumionen kann kettenförmiges Polyphosphat mit Alkoholen, Äthern, Estern, aromatischen Kohlenwasserstoffen und Nitroverbindungen zweidimensional quellen. Makroskopisch zeigt sich dies in der Bildung viskoser oder zäher Gallerten. Mit primären und sekundären Ammoniumionen tritt keine Quellung auf, weil hier die Polyphosphatketten über Wasserstoffbrückenbindungen zu Schichten vernetzt werden.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Drushel, H. V. u. *J. V. Hallum* (Columbian Carbon Fellowship, Mellon Inst., Pittsburgh, Pa., USA). **Die organische Natur kohlenstoffgeschwärzter Oberflächen. II. Bestimmung von Chinonen und Hydrochinonen durch coulombmetrische Messungen bei kontrolliertem Potential.** (J. Phys. Chem. **62**, 1502–1505, 1958.)

Eine quantitative Methode zur Bestimmung des Chinonsauerstoffs und des Hydrochinonhydroxyds an der Oberfläche von Kohlenstoffschwärzungsmitteln wird beschrieben. Diese beruht auf einer coulombmetrischen Reduktion bzw. Oxydation bei kontrolliertem Potential.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Oda, Z. u. *H. Arata* (Electrical Comm. Lab., Nippon Telegr. and Telephone Public Corporation, Tokyo, Japan). **Die Änderung des elektrischen Widerstandes von Nickel-Filmen durch Adsorption von Wasserstoff.** (J. phys. Chem. **62**, 1471–1744, 1958.)

Die Veränderung des elektrischen Widerstandes von geglühten Nickelfilmen nach einer Adsorption von Wasserstoff wurde in Abhängigkeit von verschiedenen Präparationsbedingungen studiert. Der Widerstand wächst an sehr reinen, er nimmt ab an verunreinigten Filmen. Es wird gezeigt, daß die Abnahme des Widerstandes nicht auf die Adsorption von Sauerstoff an der Oberfläche beruht, sondern auf die Diffusion des Sauerstoffes in das Nickel-Gitter zurückzuführen ist. Es existieren zwei Umkehrpunkte des Widerstandsverlaufes während der Adsorption. Der eine ist an sehr reinen Nickel-Filmen bei — 130°C zu beobachten, und der andere tritt bei Filmen mit geringem Sauerstoffgehalt bei 0° auf. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Benesi, H. A. u. *A. C. Jones* (Shell Development Company, Emeryville, Calif., USA). **Infrarot-Untersuchung an dem System Wasser-Silicagel.** (J. phys. Chem. **63**, 179–182, 1959).

Die Untersuchung des im Silicagel gebundenen und adsorbierten Wassers mit Infrarot-Licht ergab,

daß der Wasserstoff im Silicagel nach Behandlung mit D_2O bei Zimmertemperatur vollständig durch Deuterium ersetzt werden konnte.

Die Deuterisierung des Silicagels gestattete eine eindeutige Unterscheidung zwischen den Absorptionsbanden des Siliciumdioxyds einerseits und solchen Banden andererseits, die von wasserstoffhaltigen Atomgruppen herrühren. Weiter ergab sich, daß das „gebundene Wasser" im Silicagel vollständig aus an der Oberfläche befindlichen SiOH-Gruppen besteht.

Das Infrarot-Spektrum des physikalisch adsorbierten Wassers ähnelt sehr dem des flüssigen Wassers. Durch Entwässerung des Silicagels bei hohen Temperaturen werden die Oberflächen-SiOH-Gruppen entfernt, die jedoch bei Zimmertemperatur durch Reaktion mit adsorbiertem Wasser wieder zurückgebildet werden können.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Lazár, M. u. *N. Kliman* (Výskumný ústav kábelov a izolantov v Bratislave, Tschechoslowakei). **Polymerisation von Trifluorchloräthylen, initiiert durch γ-Strahlung. II. Einfluß von Pentachloräthan auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und den Polymerisationsgrad.** (Chemické Zvesti **12**, 627–631, 1958.)

Die bei der Polymerisation im Block, wie auch in Lösung bei den Temperaturen 23° und 52° erzielte Polymerisationsgeschwindigkeit und der Polymerisationsgrad von Trifluorchloräthylen werden miteinander verglichen. Dabei fand man, daß die Polymerisation des Trifluorchloräthylens in Lösung von Pentachloräthan rascher verläuft als im Block. Bei der Polymerisation im Block kommt es durch Temperaturerhöhung zu einer Verringerung der Geschwindigkeit. Dies wurde durch die Annahme einer Desaktivierungsübertragung der Radikalreaktivität aus den Polymerradikalen auf das Monomer erklärt. Bei der Lösungsmittelpolymerisation führt Temperaturerhöhung zu einer angemessenen Steigerung der Geschwindigkeit. Der Mechanismus für die Beteiligung des Pentachloräthans am Polymerisationsprozeß wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nash, T. (London, Großbritannien). **Wechselwirkungen von nicht-ionisiertem Fluoreszein. I. Entfärbung durch Lösungsmittel und Kolloide.** (J. Phys. Chem. **62**, 1574–1578, 1958.)

Es wird gezeigt, daß die Chinon- und die Lactonform des Fluoreszeins nebeneinander in Lösung existieren können. In wäßriger Lösung von $p_H = 3{,}5$ liegt der Farbstoff in der gelben chinoiden (aber nicht-ionisierten) Form vor, während er in Äther, Aceton usw. in der farblosen Lactonform existiert. Die gelbe, schwach saure wäßrige Lösung wird deshalb durch Zusatz von mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln schrittweise entfärbt, wobei Hydroxylverbindungen weniger wirkungsvoll sind als Äther, Ester und Ketone. Auch durch einige Kolloide, besonders nichtionische Seifen des Polyäthylenoxydtyps, tritt Entfärbung der wäßrigen Lösung ein. Die spektralen Änderungen bei diesem Vorgang sind denen, die durch Lösungsmittel hervorgerufen werden, sehr ähnlich. Da Fluoreszein in Kohlenwasserstoffen unlöslich ist, wird die Entfärbung durch eine Konzentration des Farbstoffs in den modifizierten Wasserschichten, die die Mizellen umgeben, in denen die Umwandlung in die Lactonform vor sich geht, erklärt. Der Effekt wird deshalb als Kennzeichnung des Zustands der Wasserschichten in der Nähe eines Kolloids oder einer Oberfläche angesehen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Uelzmann, H. (Res. Dept. The General Tire & Rubber Co., Akron, Ohio, USA). **Theoretische Untersuchungen über den Mechanismus der Ziegler-polymerisation.** (J. Polymer Sci. **32**, 457–476, 1958.)

Die Polymerisation von Olefinen mit *Ziegler*-Katalysatoren ist eine Interkomplexionenpolymerisation, welche an zwei Metallatomen stattfindet. Das Monomere wird durch ein Kation eines Übergangselementes initiiert und – im Falle einer stereospezifischen Polymerisation – orientiert in Richtung zu und innerhalb eines negativen Komplexions, zu welchem es durch Anlagerung eines Wachstumsstarters R^-H^- hinwandert. In diesem negativen Komplexion vollziehen sich die Wachstumsreaktionen aller nachfolgenden, kationisch aktivierten Monomeren im anionischen Sinne bis zur Abbruchreaktion durch H^--Abspaltung.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Smith, T. L. u. *J. R. Elliott* (Res. Center, Hercules Powder Company, Wilmington, Del., USA). **Über die Kinetik der Veresterung von Harzsäuren.** (J. Amer. Oil. Chem. Soc. **35**, 692–699, 1958.)

Die Kinetik der Veresterung von Harzsäuren wurde in verdünnten und konzentrierten alkoholischen Lösungen bei verschiedenen Temperaturen untersucht. In konzentrierten Lösungen ändert sich die Ordnung der Reaktion mit der Temperatur und der Reaktionsdauer. In verdünnten Lösungen ist eine Übereinstimmung der Veresterungskinetik mit der anderer organischer Säuren zu beobachten. Die nicht katalysierte Veresterung verläuft nach einer „Pseudo-2. Ordnung", während bei der durch Wasserstoffionen katalysierten Veresterung eine Reaktion 1. Ordnung vorliegt. Als Veresterungskatalysatoren wurden Metallresinate angewandt, deren Einfluß auf die Veresterung beschrieben wird.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Bayer, O. (Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen). **Zur Entwicklung und Problematik des organischen Makromoleküls.** (Angew. Chem. **71**, 145 bis 152, 1959.)

Niederschrift eines Vortrags, der einen historischen Überblick über das organische Makromolekül gibt. Weiter werden die Zusammenhänge zwischen Eigenschaften und Molekülstruktur diskutiert. Außer einigen Synthesen der Makromoleküle werden auch die Makromoleküle im biologischen Geschehen behandelt. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Chapiro, A. u. *N. Maeda* (Lab. de Chimie des Radiations, Lab. de Chimie Macromol., Centre Nat. de la Recherche Scient., Bellevue, S.- et O., Frankreich). **Polymerisation von Styrol in wäßriger Suspension auf radiochemischem Wege.** (J. Chim. Phys. **56**, 230–233, 1959.)

Die Polymerisation von Styrol unter dem Einfluß ionisierender Strahlung wurde in wäßrigen Suspension untersucht, wobei Polyvinylalkohol als Dispersionsagens Verwendung fand. Die bei drei verschiedenen γ-Strahlenintensitäten erhaltenen Umwandlungskurven verlaufen linear bis mindestens 60%ige Umwandlung. Die Steigung dieser

Kurven ist proportional der Strahlenintensität bis zum Werte von 0,65. Das gebildete Polymer enthält eine unlösliche Fraktion, deren Bedeutung mit der Umwandlung schwindet. Die mittleren Molekulargewichte der löslichen Polymerfraktionen bleiben konstant während der Reaktion und sind umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der Intensität. Diese Ergebnisse wurden mit solchen verglichen, die an anderer Stelle im Laufe einer Untersuchung der radiochemischen Polymerisation von Styrol im Block gewonnen waren. Der Polymerisationsmechanismus unter dem Einfluß ionisierender Strahlen in Suspension wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Badin, E. J. (Res. Lab., Celanese Corp. of America, Summit, N. J., USA). **Polymerisation von Hexen-1 mit Titantetrachlorid-Aluminiumtriisobutyl.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6549–6551, 1958.)

Es wurde eine Untersuchung der Polymerisation von Hexen-1 unter Anwendung von Titantetrachlorid-Aluminiumtriisobutyl bei Atmosphärendruck zwischen 10° und 50° vorgenommen. Die gebildeten Polyhexene hatten ein kleines Molekulargewicht und einen relativ niedrigen Schmelzpunkt. Die Polymerisationsgeschwindigkeit ist in Bezug auf die Monomerenkonzentration erster Ordnung. Die scheinbare Aktivierungsenergie bei einem Katalysatorverhältnis von $TiCl_4$:$Al(i\text{-}C_4H_9)_3$ wie 2:1 wurde durch Messungen der Auslösungsgeschwindigkeit zu 9,5 kcal pro Mol ermittelt. Inhibierungsversuche mit Triäthylamin zeigten, daß die Reaktion gestoppt, in einem reaktionslosen Zustand gehalten und durch neue Katalysatorzugabe wieder gestartet werden kann.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Colclough, R. O., G. Gee, W. C. E. Higginson, J. B. Jackson und *M. Litt,* (Dept. of Chem., Univ. Manchester, Großbritannien.) **Die Polymerisation von Epoxyden mit Metallhalogenid-Katalysatoren.** (J. Polymer Sci. **34**, 171–179, 1959.)

Äthylen-, Propylen- und Styroloxyd wurden mit einer Reihe von Metallhalogenid-Katalysatoren polymerisiert, wobei aus den beiden erstgenannten Ausgangsstoffen hochmolekulare Produkte erhalten wurden. Die wenigen hier mitgeteilten quantitativen Angaben sind vereinbar mit der Annahme, daß diese Polymerisationen über einen koordinativen Wachstumsmechanismus verlaufen. Der wirksame Katalysator für diese Stufe ist besonders ein Metallalkoxyd, das während einer kationischen Anfangspolymerisation gebildet wird, bei der eine kleine Anzahl von monomeren Einheiten an das Metallatom gebunden wird.

Die Propylenoxyd-Polymere enthalten im allgemeinen einen Anteil an kristallinem Material, jedoch kann dieser durch sorgfältigen Ausschluß von Wasser (mit $FeCl_3$-Katalyse) praktisch auf Null reduziert werden. *H. Wolf* (Frankfurt a. M.)

Orzechowski, A. (New Products Res., Dept., Godfrey L. Cabot, Inc., Cambridge, Mass., USA). **Untersuchung über die Bildung und Wirkung eines Ziegler-Katalysators aus Triisobutylaluminium und $TiCl_4$ bei der Äthylen-Polymerisation.** (J. Polymer Sci. **34**, 65–92, 1959.)

Es wurde der Einfluß verschiedener Variabler auf die Wirksamkeit dieses *Ziegler*-Katalysators untersucht. Die Polymerisation wurde bei Atmosphärendruck mit in situ gebildetem Katalysator und einer durch die Geschwindigkeit des Übergangs von der Gasphase in die Flüssigkeit unbeeinflußten Reaktionsgeschwindigkeit ausgeführt. Durch Reinigung der Katalysatorsubstanzen, des Äthylens, des Lösungsmittels Isooctan und des Systems als ganzem wurde hohe Katalysatorwirksamkeit erzielt.

Die wirksamsten Katalysatoren wurden durch Zusatz von Triisobutylaluminium zu $TiCl_4$ erhalten, jedoch spielt die Reihenfolge der Zugabe unter besonderen Bedingungen keine Rolle. Die Wirksamkeit eines bei 50° gebildeten Katalysators ist von der Konzentration seiner beiden Komponenten abhängig. Der Bereich maximaler Katalysatorwirksamkeit liegt bei einem Al/Ti-Verhältnis von 1,4 bis 2,8. Maximale Ausbeute an Polyäthylen wurde durch schrittweise Zugabe von Triisobutylaluminium erhalten.

Bei rascher Zugabe werden oberhalb eines Al/Ti-Verhältnisses von 2,8 alle spezifischen Eigenschaften des Katalysators konstant. Es ist anzunehmen, daß die Oberfläche der festen Phase einen konstanten molaren Bruchteil des Gesamtgehaltes an Titan enthält und vollständig durch adsorbiertes Triisobutylaluminium bedeckt ist.

Das bei hohen Al/Ti-Verhältnissen erhaltene Polyäthylen erweist sich jedoch als zum Teil vernetzt. Die physikalische Natur des Polymeren hängt von den Arbeitsbedingungen ab. Eine neue, einfache Methode zur quantitativen Bestimmung der Katalysatorgifte im Lösungsmittel wird angegeben.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Bawn, C. E. H., A. Ledwith und *P. Matthies* (Dept. of Inorg. and Phys. Chem., Univ. of Liverpool, Großbritannien). **Der Mechanismus einer durch Bor-Verbindungen katalysierten Polymerisation von Diazoalkanen.** (J. Polymer Sci. **34**, 93 bis 108, 1959.)

Es wird ein Mechanismus für die durch Bortrifluorid und ähnliche Borverbindungen katalysierte Polymerisation von aliphatischen Diazoverbindungen vorgeschlagen, der die experimentell erhaltenen kinetischen Größen und Molekulargewichte befriedigend erklären kann. Es wird gezeigt, daß das letztlich erhaltene Polymermolekül ein Boralkyl des Typs

$$X_2B-\left(\begin{matrix}CH\\|\\R\end{matrix}\right)_n X$$

ist.

Solche Moleküle sind Katalysatoren für die Polymerisation frischer Diazoverbindungen. Auf diese Weise war es möglich, Blockcopolymere des Typs

$$X_2B-[CH_2]_n-\left(\begin{matrix}CH\\|\\R\end{matrix}\right)_m X$$

darzustellen.

Wie gezeigt wird, ähnelt dieser Polymerisationsmechanismus dem Mechanismus der durch Aluminiumalkyle katalysierten Polymerisation von Äthylen und möglicherweise auch dem der α-Olefinpolymerisation vom *Ziegler*-Typus.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Bawn, C. E. H., R. Symcox (Dept. of Inorg. and Phys. Chem., Univ. of Liverpool, Großbritannien). **Die Polymerisation von Äthylen mit löslichen Ziegler-Katalysatoren.** (J. Polymer Sci. **34**, 139 bis 151, 1959.)

Es wurden kinetische Messungen bei der Polymerisation von Äthylen zu Produkten mit niedri-

gem Molekulargewicht angestellt. Die Polymerisation verlief unter dem Einfluß eines löslichen Katalysators aus sek.-Butyltitanat und Triäthylaluminium. Eine maximale Katalysatorwirksamkeit trat bei einem Verhältnis Al/Ti = 2,5:1 auf. Ein interessantes Merkmal dieser Polymerisation ist das Vorhandensein eines wohldefinierten Äthylengrenzdruckes, unterhalb welchem keine Polymerisation auftrat. *H. Wolf* (Frankfurt a. M.)

Miller, R. A. und *C. C. Price* (Dept. of Chem., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa., USA). **Polyäther. VII. Aluminiumkatalysatoren für die Polymerisation von Äthylenoxd.** (J. Polymer Sci. **34**, 161–163, 1959.)

Man fand, daß Aluminiumalkoxyd -und Aluminiumalkylkatalysatoren Äthylenoxyd in hochmolekulare Polymere verwandeln. Die Untersuchung der Polymere auf Hydroxyl- und Olefinendgruppen mit Phthalsäureanhydrid und Brom ergab die Anwesenheit von ungefähr einer Doppelbindung pro Molekül, jedoch wurden keine Hydroxylgruppen gefunden. *H. Wolf* (Frankfurt a. M.)

Noshay, A. und *C. C. Price* (Dept. of Chem., Univ. of Pennsylvania, Philadelphia, Pa., USA). **Isotaktische Polymerisation des Phenylglycidyläthers.** (J. Polymer Sci. **34**, 165–170, 1959.)

Phenylglycidyläther (Phenoxypropylenoxyd) wurde unter dem Einfluß von Aluminiumkatalysatoren zu sowohl kristallinen wie auch amorphen Polymeren polymerisiert. Die kristalline Fraktion schmilzt hoch (ca. 200°) und ist bei Zimmertemperatur unlöslich. Die amorphen Fraktionen sind bei Zimmertemperatur löslich, und einige von ihnen zeigen kautschukartige Eigenschaften. Die besten Ausbeuten an Polymeren wurden erhalten, wenn die Reaktionen in Masse in offenen, gerührten Systemen mit Aluminiumisopropylat und Zinkchlorid als Cokatalysator ausgeführt wurden.

H. Wolf (Frankfurt a. M.)

Schulz, R. C., H. Cherdron u. *W. Kern* (Organ. Chem. Institut, Univ. Mainz). **Die Copolymerisation des Acroleïns mit einigen Vinylmonomeren. 9. Polymere Acroleïne.** (Makromol. Chem. **28**, 197 bis 208, 1958.)

Die Copolymerisation des Acroleïns wurde in wäßrigem Medium untersucht und die Copolymerisationsparameter folgender Systeme bestimmt: Acroleïn/Acrylnitril ($r_1 = 1{,}09$; $r_2 = 0{,}77$), Acroleïn/Acrylamid ($r_1 = 2{,}0$; $r_2 = 0{,}76$), Acroleïn/Acrylsäuremethylester ($r_1 = 0{,}2$; $r_2 = 10{,}2$) und Acroleïn/Vinylacetat ($r_1 = 3{,}3$; $r_2 = 0{,}1$).

Darüberhinaus werden die Q- und e-Werte für Acroleïn berechnet und sein Verhalten bei der Copolymerisation diskutiert, es verhält sich in allen aus der Copolymerisation ableitbaren Größen wie die bisher untersuchten Acrylmonomeren.

H.-G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Tobolsky, A. V. (Frick Chem. Lab., Princeton, N. J., USA). **Radikalische „Dead-end"-Polymerisation.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 5927–5929, 1958.)

Wenn man zur Polymerisation von Vinylmonomeren radikalische Initiatoren verwendet, verläuft die Reaktion bis zu annähernd 100%igem Umsatz, falls der Abbruch bei höheren Umsätzen nicht verzögert wird. In einigen Fällen liegt der maximale Umsatz aber wesentlich niedriger (*Trommsdorf-Norrish*-Effekt). Eine theoretische Behandlung der Kinetik dieser Polymerisation bei höheren Monomerkonzentrationen – „Dead-end"-Polymerisation – wird für 2-Azo-bis-isobutyronitril als Initiator gegeben und für das System 2-Azo-bis-isobutyronitril und Styrol bei 100° experimentell bestätigt.

Es wird gezeigt, daß ein Abbrechen der Reaktion bei unvollständigem Umsatz nicht nur durch einen Geleffekt, sondern in vielen Fällen auch durch zu große Abnahme der Initiatorkonzentration erklärt werden kann.

H.-G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

f) Biologie und Medizin

Kratohvil, J. u. *Dj. Ajduković* (Dept. of Physical Biochem., „Andrija Stampar" School of Public Health, Fac. of Med., Univ. Zagreb, Jugoslawien). **Bestimmung des Molekulargewichts des Giftes der Ammodytes Viper, des Gegengiftes und ihrer Aggregate mit Hilfe von Lichtstreuungsmessungen.** (Croat. Chem. Acta **30**, 173–180, 1958.)

Es wurden Lichtstreuungsuntersuchungen zur Bestimmung des Molekulargewichts des Giftes der Ammodytes Viper, des Gegengiftes und ihrer Aggregate in 0,15 m NaCl-Lösung vorgenommen. Gift und Gegengift wurden ausgiebig gegen Wasser oder Kochsalzlösung dialysiert. Der Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts beträgt 43600, der des pepsinabgebauten Gegengiftes 83000. Die Größe der Gift-Antikörper-Aggregate ist von der Reaktionsdauer und vom Verhältnis Gift-Gegengift abhängig. Die entsprechenden Molekulargewichte schwanken zwischen 202000 und 4800000. Die Ergebnisse werden mit Untersuchungen an ähnlichen Systemen verglichen, und die Bedeutung der Resultate wird diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Skou, J. C. (Inst. of Physiol., Univ. of Aarhus, Dänemark). **Eine Beziehung zwischen der Fähigkeit verschiedener Verbindungen, die Nervenleitung zu hemmen, und ihrem Eindringen in eine monomolekulare Schicht von Lipoiden des Nervengewebes.** (Biochim. Biophys. Acta **30**, 625–629, 1958.)

Eine Anzahl von Verbindungen, die den Impulsmechanismus in peripheren Nerven hemmen können, besitzt auch die Fähigkeit, in eine monomolekulare Schicht von Nervenlipoiden auf einer wäßrigen Oberfläche einzudringen. Folgende Substanzen wurden untersucht: Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, n-Amyl- und tert. Amylalkohol, Thymol, β-Naphthol und Menthol. Zwischen den Hemmungseigenschaften dieser Substanzen und ihrer Fähigkeit, in die monomolekulare Schicht einzudringen, was sich durch einen Druckanstieg bemerkbar macht, wenn man die Fläche konstant hält, besteht ein enger Zusammenhang.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Bacq, Z. M., P. Fischer, A. Herve, C. Liébecq u. *S. Liébecq-Hutter* (Lab. de Pathol. générale, Lab. de Radiothérap. u. Lab. de Biochim., Univ. Liège, Belgien). **Natriumfluoroacetat als Strahlenschutzmittel.** (Nature **182**, 175–176, 1958.)

Wegen seines Vermögens zur Konzentration von Zitrat in tierischen Geweben, das die die Desoxyribonuklease aktivierenden Mg-Ionen komplex zu binden vermag, wurde Natriumfluoroacetat auf

seine Eignung als Strahlenschutzmittel durch intraperitoneale Injektion bei Mäusen und Ratten geprüft. Diese Substanz erwies sich zwar in gewissem Umfange als toxisch, was auf ihre Umwandlung in Fluorozitrat im Organismus zurückgeführt wird, doch war damit auch in den meisten Fällen ein gewisser Strahlenschutz zu erreichen, wenn die Verabreichung genügend lange vor der Strahleneinwirkung erfolgte. Die Geschwindigkeit des Absinkens des durch Natriumfluoroacetat erhöhten Zitratspiegels als Folge der Strahleneinwirkung ist in den einzelnen Organen unterschiedlich.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fankuchen, A. N. u. *I. Fankuchen* (Stuyvesant High School, New York, N.Y., USA und Polytechnic Inst. of Brooklyn, Brooklyn, N. Y., USA). **Feststellung von Polarisation durch biologische Organismen.** (Nature **182**, 1372, 1958.)

Aus der Beobachtung, daß ein Bündel aus parallelliegenden transparenten doppelbrechenden Fasern, das in ein isotropes Medium eingetaucht ist, dessen Brechungsindex einem von denjenigen der Fasern entspricht, solches Licht ungeschwächt durchläßt, dessen Schwingungsrichtung durch diesen Brechungsindex charakterisiert ist, wird geschlossen, daß solcher Effekt eine wesentliche Rolle bei Untersuchungen von Organismen mit polarisiertem Licht spielen kann, da tierische Gewebe ebenfalls derartige in ein Flüssigkeits- oder Gelmedium eingetauchte Fasersysteme enthalten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hermann, G. (Med. Klinik der Univ. des Saarlandes, Homburg/Saar). **Immunoelektrophoretische Untersuchungen am menschlichen Spermaplasma.** (Clin. Chim. Acta **4**, 116–123, 1959.)

Nach einer Übersicht über frühere makroanalytische und papierelektrophoretische analytische Verfahren wird gezeigt, daß durch Agar-Elektrophorese eine bessere und deutlichere Auftrennung des menschlichen Spermaplasmas gelingt. Aus frischem Plasma erhält man im allgemeinen 8 Fraktionen, nach 32- bis 48stündigem Stehen sogar bis zu 10 Fraktionen. Eine Fraktion wandert praktisch konstant mit gleicher Geschwindigkeit wie die Serumalbumine und läßt sich im Kreuzversuch mit Antihumanserum ausfällen. Auch immunologisch und elektrophoretisch ist diese Fraktion mit Serumalbumin identisch. Vor der Albuminfraktion ließ sich eine Vorfraktion nachweisen. Im Bereiche der α- und β-Globuline zeigt das Spermaplasma unscharfe und teilweise unstabile Präzipitationsringe, Teilfraktionen des Spermaplasmas können deshalb mit Serumglobulinen identisch sein. Im γ-Bereich und weiter kathodenwärts liegen 3 oder 4 Fraktionen, die mit Antihumanserum nur selten ganz schwache Fällungen ergeben. Diese dürften deshalb kaum mit γ-Globulin identisch sein. Sie bestehen wahrscheinlich überwiegend aus Proteosen, da sie teilweise ultrafiltrierbar sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nyman, M., K. Gydell u. *B. Nosslin* (Zentrallab. des allg. Krh. Malmö, Schweden). **Haptoglobin und Erythrokinetik.** (Clin. Chim. Acta **4**, 82–87, 1959.)

Die Plasmahaptoglobine lassen sich bei intravasaler Hämolyse aus dem Kreislauf eliminieren. Der langsame Wiederanstieg der Plasmahaptoglobine nach experimenteller Eliminierung durch intravenöse Hämoglobinzufuhr spricht entweder für eine langsame Haptoglobin-Neubildung oder einen schnellen Haptoglobin-Abbau. Bei Patienten mit hämolytischen Anämien findet man niedrige Plasmahaptoglobinwerte auch dann, wenn kein Anhaltspunkt für intravasale Hämolyse vorliegt. In einem Material von verschiedenen Anämieformen wurde teils die Plasma-Haptoglobin-Konzentration, teils die Größe des Erythrozyten-Abbaues bzw. der Erythrozyten-Neubildung bestimmt. Diskussion der Ergebnisse im Hinblick auf die Beziehungen zwischen Haptoglobin- und Hämoglobin-Umsatz.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hirai, T. (Plant Path. Lab., Faculty of Agricult., Nagoya Univ., Anzyo, Japan). **Papierelektrophorese virus-infizierter Tulpenzwiebeln.** (Naturwiss. **46**, 17, 1959.)

Bei der Elektrophorese der Filtrate aus den Homogenaten dient als Elektrolyt die Mischung 6,5:3,5 von Phosphat-Borat- und Veronalpuffer pH 8,87. Für 600 V und 0,8 mA/cm nach 2 Std. werden die optischen Dichten gesunder und erkrankter Zwiebeln, ebenso der Unterschied von Protein und Nukleinsäure angegeben. Die Krankheit scheint von einem Protein auszugehen, das die Nukleinsäurekomponente verloren hat.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Isemura, T. u. *S. Ikeda* (Inst. of Scientific and Indust. Res. u. Inst. for Protein Res., Univ., Osaka, Japan). **Die Rolle der Propylreste in Polypeptid-Monoschichten. I. Kettenkonfigurationen nach Messungen von Oberflächendruck- und -potential.** (Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 178–184, 1959.)

Zur Aufklärung der Rolle, die Propylreste in Polypeptid-Monoschichten spielen, wurden die Oberflächenfilme von Poly-DL-Alanin, Poly-L-Propyl-L-Leucylglycin, Copoly-1:1:1-(L-Prolin, L-Leucin, DL-Alanin), Poly-L-Prolin und Poly-L-Hydroxy-Prolin durch Messungen von Oberflächendruck und Oberflächenpotential untersucht. Für jedes der drei ersten Polypeptide wurde die Fläche minimaler Oberflächenkompressibilität und die kleinste Fläche mit konstantem Oberflächenmoment ermittelt, wobei man fand, daß diese monomolekulare Filme bilden. Im Bereiche größerer Flächen waren ihre Oberflächenmomente einander gleich, weshalb die Orientierungen der Carbonylgruppen die gleichen sein müßten. Aus diesen Daten wurde dann ihre Kettenkonfiguration an der Grenzfläche abgeleitet. Poly-DL-Alanin liegt in der β-Konfiguration vor, die beiden anderen haben ähnliche Konfigurationen mit Ausnahme für die zu den Propylresten gerichteten Bindungen. Da Copoly-1:1:1-(L-Prolin, L-Leucin, DL-Alanin) ein anderes Oberflächendruck-Verhalten zeigt als Poly-L-Propyl-L-Leucylglycin, wurde dies zum Ausgangspunkt für die Diskussion der Anordnung der Propylreste in der Sequenz der obigen Polypeptide genommen. Im Poly-L-Prolin-Film bilden wahrscheinlich die Teile der cis-Peptidbindung den Film, und die Teile mit trans-Bindung sind zu der darunterliegenden wäßrigen Phase hingerichtet. Weiter fand man, daß die Polypeptidfilme um so ausgedehnter waren, je höher ihr Propylgehalt, obwohl die Anordnung der Propylreste ebenfalls die Ausdehnung des Filmes beeinflußte. Aus dem Ver-

gleich zwischen Poly-L-Prolin-Film und solchem aus Poly-L-Oxyprolin wird vermutet, daß die Ausdehnung des Filmes von der Abnahme in der Anzahl der Wasserstoffbindungen als Folge der Gegenwart von Propylresten herrührt. Kondensation bzw. Expansion und die daraus herrührenden Eigenschaften des Filmes werden auf der Basis von Steifheit oder Flexibilität der Kette sowie der Wechselwirkung zwischen den Ketten gedeutet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Muramatsu, M. (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Tokyo Metropolitan Univ., Seta gaya-ku, Tokyo, Japan). **Untersuchungen über die Wechselwirkung zwischen Oberflächenfilmen und der gelösten Substanz. IV. Einfluß von im wäßrigen Substrat gelösten Kongorot auf die Monoschichten von Octadecylamin, Cetylalkohol, Äthyl-n-Hexadecyl-Äther, Äthylstearat und Cholesterol.** (Bull. Chem. Soc. Japan **32**, 114–119, 1959.)

Der Einfluß von gelöstem Kongorot auf monomolekulare Schichten aus Octadecylamin, Cetylalkohol, Äthyl-n-Hexadecyläther, Äthylstearat und Cholesterol, die auf dem Substrat ausgebreitet waren und den Farbstoff enthielten, wurde bei variierendem p_H-Wert der Lösung untersucht. Dabei wurde ganz allgemein beobachtet, daß sämtliche Filme dann gestreckt waren, wenn sie sich auf solchen wäßrigen Lösungen befanden, deren p_H-Wert in dem Gebiet lag, wo die Farbstoffmolekeln fast ausschließlich in der Zwitterionenform vorlagen. Dipol- und *van der Waals*-Atraktion wurden zunächst zur Erklärung der Natur der Anziehungskraft herangezogen, durch welche die Farbstoffmolekeln in solcher Weise zusammenhängen, daß sie in der Lösung kolloide Aggregate bilden. Die Dehnung der Monoschichten spricht für die Bindung der Aggregate an die Filmsubstanzen. Diese Deutung ließ sich mit Erfolg auf Filme aus solchen nichtionogenen Substanzen heranziehen, wie Cetylalkohol, Äthyl-n-Hexadecyläther und Äthylstearat. Bei Octadecylamin wurde die größte Ausdehnung der Monoschicht dann beobachtet, wenn das den Farbstoff enthaltende Substrat sauer war. so daß die Farbstoffmolekeln teilweise negativ geladen waren, während diejenigen von Octadecylamin positive Ladungen trugen. In diesem Falle erscheint Ionen-Ionen-Anziehung zwischen Octadecyl und Farbstoff zusätzlich zu den bei den nichtionogenen Substanzen auftretenden Kräften wahrscheinlich.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Grubb, W. T. (General Electric Res. Lab., Schenectady, N.Y., USA). **Ionenwanderung in Ionenaustauschermembranen.** (J. Physic. Chem. **63**, 55–58, 1959.)

Der spezifische Widerstand einiger Ionenaustauschermembranen wurde bei Frequenzen von 1000 Hz unter Verwendung einer *Shedlowsky*-Leitfähigkeitsbrücke untersucht und mit handelsüblichen Membrantypen verglichen. Außerdem wurde ein Sulfon-Phenolformaldehyd-Ionenaustauscher verschiedenen Versuchen unterzogen. Der Einfluß der Größe d des beweglichen Ions, der Temperatur und des Wassers auf den spezifischen Widerstand der Membran wurde gemessen. Es konnte beobachtet werden, daß der spezifische Widerstand bei einigen Alkalimetallionen linear vom Ionenradius abhängig ist. Für wassergesättigte Membranen zeigt der Temperaturkoeffizient der spezifischen Leitfähigkeit eine Aktivierungsenergie für die Ionenwanderung von 3 kcal/Mol. Verändert man die Wasserkonzentration in phenolischen Membranen der H-Form, so hängt der Logarithmus der spezifischen Leitfähigkeit linear von letzterer ab. Diese Ergebnisse wurden erhalten, indem man die Membran in Äthylenglykol-Wasser-Lösungen verschiedener Zusammensetzung untersucht hat. Die Auswertung der Ergebnisse bezüglich des Ionenwanderungsmechanismus in polymeren Ionenaustauschern wird diskutiert.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Heit, C. M., Moncrieff-Yeates, A. Palm, M. Stevens und *H. J. White jr.* (Princeton, N.J., USA). **Die Farbstoffaufnahme des Celluloseacetats aus nichtwäßrigen Medien.** (Text. Res. J. **29**, 6–12, 1959.)

Als nichtwäßrige Medien werden Benzol, Methanol, Butylacetat und Tetrachlorkohlenstoff bei 25° und 35° benutzt; als Farbstoffe drei Dispersionsfarbstoffe, und zwar ein Azofarbstoff, ein Sulfonamid und ein Acridon. Zur Darstellung der Adsorptionsisothermen eignet sich die *Langmuir*sche Gleichung. Ein Lösungsmittel kann die Farbstoffaufnahme durch Anquellung der Faser fördern, es kann aber auch mit dem Farbstoff um die Faseroberfläche konkurrieren.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Rabinovitch, W., R. F. Robertson u. *S. G. Mason* (Dept. of Chem., McGile Univ., und Pulp and Paper Res. Inst. of Canada, Montreal, Canada). **Austausch von radioaktivem Jod zwischen monomolekularen Schichten von Jodstearinsäure und Jodsubstrat. II.** (J. Coll. Sci. **13**, 600–615, 1958.)

Die Kinetik des Austauschs von radioaktivem Jod zwischen α-Jodstearinsäure, die als monomolekulare Schicht auf wäßrigen Lösungen von Kaliumjodid verteilt war, wurde untersucht, wobei eine mögliche Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von den Filmeigenschaften, die durch die Druck-Fläche-Isothermen und ihre Veränderungen mit dem p_H-Wert bestimmt sind, berücksichtigt wurde. Auch der Einfluß der Bildung unlöslicher Bariumseifen auf die Austauschgeschwindigkeit bei hohen p_H-Werten wurde untersucht. Austauschreaktionen und die Beziehungen zwischen der Radioaktivität in der Oberfläche und der Oberflächenkonzentration der Filmmoleküle in zusammenhängenden und zerstörten Filmen wurden untersucht.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Sobotka, H., M. Demeny u. *J. D. Chanley* (Dept. of Chem., Mount Sinai Hosp., New York, N.Y., USA). **Radioaktive Markierungsuntersuchungen an monomolekularen Schichten. II. Vergleich von gleitenden und aufgebauten monomolekularen Schichten.** (J. Coll. Sci. **13**, 565–568, 1958.)

Die Zusammensetzung von aufgebauten Calciumstearat-Stearinsäure-Schichten wurde mit ^{45}Ca untersucht. Die Ergebnisse zeigen Abweichungen von denjenigen, die durch die übliche chemische Analyse der gleitenden Schichten (H-Schichten) erhalten wurden, aus denen die aufgebauten Schichten gebildet werden. Ähnliche Unterschiede traten auf, wenn Fettsäureschichten auf einer Hypophase, die zweiwertige organische Kationen enthielt, aufgebaut wurden. Bei diesen Beispielen scheinen die Kationen einen integralen Bestandteil des H-Films zu bilden. Sie lassen sich jedoch eliminieren, wahrscheinlich durch Austausch gegen Protonen während des Aufbauprozesses.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Groschwitz, E. u. *R. Ebhardt* (Werner-Werk für Bauelemente der *Siemens & Halske A.G.*, München) **Zur Theorie der Inversionsschichten an Halbleiteroberflächen.** (Z. angew. Physik **11**, 9–19, 1959.)

Theoretische Diskussion der physikalischen Eigenschaften und des Aufbaues von Inversionsschichten an Halbleiteroberflächen. Die für den Fall ohne äußere Spannungsbelastung gefundenen Formeln beschreiben den physikalischen Zusammenhang der charakteristischen Größen der Inversionsschicht mit den Oberflächeneigenschaften und den Halbleiterparametern. Anschließend werden diese Ergebnisse erweitert, indem nunmehr der Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes auf die Inversionsschicht in Betracht gezogen wird. Infolge der Belastung durch eine äußere Spannung ändert sich der innere Aufbau der Inversionsschicht in charakteristischer Weise.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ticknor, L. B. (Res. and Develop. Division, American Viscose Corporation, Marcus Hook, Pa., USA). **Über die Durchwanderung von Zellophanmembranen während der Diffusion.** (J. phys. Chem. **62**, 1483–1485, 1958.)

Nimmt man an, daß die Durchdringung von Membranen durch Flüssigkeiten ein Diffusionsvorgang ist, so erhält man eine Gleichung, in der die Menge des durchwandernden Stoffes direkt proportional dem Druckunterschied und umgekehrt proportional der Viskosität ist. Vergleicht man die Durchdringung und die Selbstdiffusion, so findet man, daß die Permeabilität von Zellophan bezüglich Wasser und Methanol größer ist, als die Theorie des Diffusionsvorganges fordert. Deshalb ist in diesen Fällen die Durchlässigkeit im wesentlichen durch einen viskosen Fließvorgang zu erklären. Bei anderen Alkoholen ist die Durchlässigkeit etwa die gleiche, wie für den Diffusionsmechanismus errechnet wird. Eine Näherungsrechnung zeigt, daß unter der Annahme des *Poiseuille*schen Strömungsgesetzes der erhaltene Porenradius klein genug ist, um einen Teil des Transportes durch Diffusion zu erklären. Auch die Veränderung der Permeabilitätskonstante mit der Molekülgröße deutet darauf hin, daß die Durchdringung nicht ein einfacher viskoser Fließvorgang ist.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Sheppard, N. (Chem. Lab., Univ. Cambridge, Großbritannien). **Infrarot-Spektren adsorbierter Molekeln.** (Spectrochim. Acta **14**, 249–260, 1959.)

Übersichtsbericht über die Möglichkeiten zur Untersuchung adsorbierter Molekeln mittels der Infrarot-Spektroskopie (24 Literaturzitate). Besonders von zwei Modell-Adsorptionssystemen liegen mehrere Untersuchungen vor:

a) der physikalischen Adsorption von Molekeln an SiO_2 von großer Oberfläche; und

b) der Chemisorption von CO an Metallen auf SiO_2 als Träger.

In jedem Fall gelang es, durch derartige Untersuchungen Einblick in die Art der Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Molekeln und der Oberfläche zu gewinnen. Die Ergebnisse zeigen den großen Wert der Infrarot-Spektroskopie für Adsorptionsuntersuchungen, besonders dann, wenn spektroskopische und klassische Adsorptionsmessungen einander parallel laufen. Prinzipielle experimentelle Schwierigkeiten ergeben sich durch die Streuung der Infrarotstrahlung an der Oberfläche sowie Absorption durch das Adsorbens. Es werden solche Adsorbentien benötigt, die große Oberflächenausdehnung zeigen. Diese streuen weniger Strahlung als feinverteilte Pulver, wenn sie in der Form mikroporöser, glasartiger Körper vorliegen. Mit Pulvern werden aber stets zufriedenstellende Ergebnisse erzielt. Mit opaken Adsorbentien erhält man nur dann deutliche Spektren, wenn die Teilchen des Adsorbens durch ein transparentes Trägermedium voneinander getrennt sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Folman, M. u. *D. J. C. Yates* (Ernest Oppenheimer Lab., Dept. of Colloid Sci., Univ. of Cambridge, Großbritannien). **Infrarotspektroskopische Untersuchungen und Messungen der Ausdehnungsänderungen bei der Adsorption von Wasser und Methanol auf porösem Siliciumoxydglas.** (Trans. Far. Soc. **54**, 1684–1691, 1958.)

Expansionskontraktionseffekte in einem porösen Siliciumoxydglasadsorber bei Adsorption von Wasser oder Methylalkohol wurden mit einer interferometrischen Technik untersucht und an Hand infrarot-spektroskopischer Messungen gedeutet. Mit Wasser allein wurde Expansion beobachtet, wogegen Methylalkohol eine Expansions-Kontraktionskurve von der Form ergab, die bei Adsorbaten auftritt, die Wasserstoffbrückenbindungen mit den freien Oberflächen-OH-Gruppen des Adsorbers eingehen. Dieser Unterschied in der Ausdehnungsänderungs-Charakteristik der Adsorption zwischen den beiden Hydroxylgruppen-tragenden Verbindungen wird an Hand der früher veröffentlichten Theorie erklärt. Zeiteffekte, die auf die Umordnung der Adsorbatmoleküle zwischen den vorhandenen Adsorptionsstellen zurückgehen, wurden bei beiden Methoden beobachtet. Auf Grund der spektroskopischen Daten wurden die möglichen Konfigurationen der zwei Adsorbate auf der Oberfläche diskutiert.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Kruyer, S. (Staatsmijnen in Limburg, Central Lab., Geleen, Niederlande). **Penetration und Kapillarkondensation von Quecksilber in Kugelpackungen.** (Trans. Far. Soc. **54**, 1758–1767, 1958.)

Es wurde eine Theorie entwickelt über die Penetration von Packungen gleichförmiger Kugeln durch Quecksilber und seinen Einschluß darin. Hysterese wird vorhergesagt. Der Penetrationszweig ist dem Desorptionszweig bei der Kapillarkondensation äquivalent. Der Retraktionszweig ist äquivalent dem Adsorptionszweig bei der Kapillarkondensation. Penetration und Retraktion wurden in Packungen dreier Sorten von Glaskugeln mit Durchmessern zwischen 1 und 0,2 mm und von rostfreien Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 0,794 mm gemessen. Die experimentellen Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit der Theorie.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Wright, P. G., P. G. Ashmore u. *C. Kemball* (Dept. of Physic. Chem., Univ. of Cambridge, Dept. of Chem., The Queen's Univ. of Belfast, Großbritannien). **Dissoziative Adsorption von Methan und Äthan auf evaporierten Metallfilmen.** (Trans. Far. Soc. **54**, 1692–1702, 1958.)

Die Adsorption von Methan und Äthan auf evaporierten Metallfilmen wurde untersucht. Die Messungen wurden zwischen 0° und 100° für beide Gase an Wolfram und für Äthan an Nickel aus-

geführt. Bei diesen Systemen bedarf die primäre Adsorption keiner Aktivierungsenergie. Höhere Temperaturen waren nötig für die Adsorption von Methan an Nickel (140°) und Eisen (170°), und Äthan an Eisen (170°), da die primäre Adsorption ohne Aktivierung nicht stattfand. Die Adsorption der Kohlenwasserstoffe führte gewöhnlich zur Entstehung von gasförmigem Wasserstoff, besonders bei höheren Temperaturen. Die Analyse der Gasphase mit Hilfe eines Manometers ermöglichte die Bestimmung der Bruttozusammensetzung der adsorbierten Phase als CH_n bzw. C_2H_n. In einigen Fällen wurden nach drei Stunden bemerkenswert niedrige Werte von n beobachtet. Typische Zusammensetzungen waren CH_2 bei 100° und C_2H_2 bei 90°C an Wolfram, CH_{0-1} an Nickel und CH_2 an Eisen bei 200°. Die Geschwindigkeit des Übergangs von Wasserstoff in die Gasphase wurde verfolgt und die Aktivierungsenergie für diesen Prozeß bestimmt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt scheint die Zersetzung der adsorbierten Radikale und nicht die Desorption von Wasserstoff zu sein. *G. Reske* (Frankfurt a. M.)

Bikerman, J. J. (Dept. of Civil and Sanitary Engg., Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge 39, Mass., USA). **Anwendung der Benetzungshysterese zur Messung der Oberflächenspannung.** (J. Phys. Chem. **62**, 1534–1536, 1958.)

Ein vertikal aufgehängtes Plättchen wird in eine Flüssigkeit, welche auf dem Plättchen einen endlichen Randwinkel hat, teilweise eingetaucht. Infolge der Benetzungshysterese kann man den Flüssigkeitsspiegel um eine bestimmte Höhendifferenz h_2–h_1 heben oder senken, ohne daß sich die Randlinie der Flüssigkeit auf dem Plättchen verschiebt. Zwischen h_2–h_1 und den bei den beiden Niveaus h_1 und h_2 durch die Benetzungsspannung ausgeübten vertikalen Kräften F_1 und F_2 besteht die Beziehung h_2–$h_1 = (2\,\gamma/g\,\varrho)^{1/2}\,(M_2^{1/2} - M_1^{1/2})$, wobei $M_i = 1 - (1 - F_i^2/L^2\,\gamma^2)^{1/2}$ ist und γ die Oberflächenspannung, g die Gravitationskonstante, ϱ die Dichte der Flüssigkeit und L der Umfang des Plättchens. Durch Messung von F_1, F_2 und h_2–h_1 kann γ nach dieser Gleichung ermittelt werden. Die Methode wurde an Wasser und an Quecksilber geprüft. Vorteilhaft ist sie insbesondere für Quecksilber. *H. Lange* (Düsseldorf)

Evans, H. C. ("Shell" Research Ltd., Thornton Res. Centre, P. O. Box 1, Chester, Großbritannien). **Faserquellung und Adsorption von Waschmitteln an Fasern.** (J. Colloid Sci. **13**, 537–552, 1958.)

Die Adsorptionsisothermen für ein technisches Natriumalkylsulfat an Nylon, Azetylzellulose, Viskose und Baumwolle sowie für Natriumoleat an Nylon, Viskose und Baumwolle aus gepufferten wäßrigen Lösungen mit $p_H = 8{,}5$ bis 12 wurden bei 30°C gemessen. Außerdem wurde die Quellung der Fasern in den Lösungen bestimmt. Die Adsorptionsisothermen weisen bei Konzentrationen oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration c_k ein Maximum auf, dem manchmal bei noch höheren Konzentrationen ein Minimum folgt. Die Quellung der Fasern ist bei kleinen Konzentrationen etwa konstant, beginnt aber bei ungefähr der Konzentration, die dem Maximum der Adsorption entspricht, abzunehmen. Diese Parallele zwischen Adsorption und Quellung wird darauf zurückgeführt, daß bei verringerter Quellung auch die für die Adsorption zur Verfügung stehende Oberfläche kleiner wird. Die Abnahme der Quellung bei höheren Konzentrationen kann qualitativ mit der *Donnan*-Theorie erklärt werden, wenn man annimmt, daß die Fasern für die Mizellen undurchlässig sind. Mit der gleichen Hypothese können auch frühere Ergebnisse anderer Autoren über die Dialyse von Paraffinkettensalzen an Cellophanmembranen gedeutet werden. Die Adsorption des Waschmittels nimmt mit steigendem p_H-Wert ab. Das wird auf eine bevorzugte Adsorption von OH^--Ionen zurückgeführt. *H. Lange* (Düsseldorf)

Good, R. J., L. A. Girifalco und *G. Kraus* (Univ. of Cincinnati, Appl. Sci. Res. Lab., Cincinnati, O., USA). **Eine Theorie zur Abschätzung von Grenzflächenenergien. II. Anwendung auf die Oberflächenthermodynamik von Teflon und Graphit.** (J. Phys. Chem. **62**, 1418–1421, 1958.)

Girifalco und *Good* (J. Phys. Chem. **61**, 904, 1957) hatten eine Gleichung abgeleitet, welche die freie Kohäsionsenergie in zwei getrennten Phasen mit der freien Adhäsionsenergie zwischen den beiden Phasen und damit auch die beiden Oberflächenspannungen mit der Grenzflächenspannung in Beziehung setzt. Diese Gleichung kann nach entsprechender Umformung benutzt werden, um die spezifische Oberflächenenergie fester Körper aus deren Benetzungswärme mit geeigneten Flüssigkeiten zu ermitteln. Das wird an Polytetrafluoräthylen (Teflon) und an Graphit mit Hilfe von veröffentlichten Daten durchgeführt. Die Oberflächenenergie kann für Teflon auf 56 bis 69 erg cm^{-2}, für Graphit auf 119 erg cm^{-2} geschätzt werden. Für die Oberflächenentropie ergibt sich 0,17 erg cm^{-2} $grad^{-1}$ bei Teflon und 0,16 erg cm^{-2} $grad^{-1}$ bei Graphit. *H. Lange* (Düsseldorf)

Gaines, G. L. jr. u. *C. P. Rutkowski* (General Electric Res. Lab., Schenectady, NY., USA). **Die Adsorption von Gasen an Glimmer mit ausgetauschten Ionen. I. Adsorptionsisotherme von Argon und Krypton und die Messungen der Oberfläche nach der BET-Methode.** (J. Physic. Chem. **62**, 1521 bis 1525, 1958.)

Die Adsorptionseigenschaften von gemahlenem Muscovit-Glimmer, der mit K-, Ba- und Cs-Ionen an der Oberfläche beladen worden war, wurden studiert. Eine Anzahl von Isothermen für Argon bei 77° und 90°C werden angegeben. Aus den Daten werden die thermodynamischen Funktionen abgeschätzt. Einige Daten für die Krypton-Adsorption werden ebenfalls angegeben. Die substituierten Ionenarten haben einen Einfluß auf die Isothermen. Die Anwendbarkeit der BET-Methode zur Oberflächenbestimmung wird diskutiert.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Gaines, jr. *G. L.* (General Electric Research Lab., Schenectady, N.Y., USA). **Die Adsorption von Gasen an Glimmer mit ausgetauschten Ionen. II. Die Thermodynamik der Adsorption von Edelgasen.** (J. phys. Chem. **62**, 1526–1530, 1958.)

Adsorptionswärme und Entropie für Argon und Krypton an Glimmer mit ausgetauschten Ionen wurden nach früheren Angaben berechnet. Auf Grund der Kenntnis der Oberflächenstruktur des Glimmers und der errechneten Ergebnisse läßt sich die Adsorption in der ersten Schicht im wesentlichen durch geometrische Überlegungen deuten. Sind große polarisierbare Kationen und Atome des Adsorbates vorhanden, so wird der Charakter der Adsorption verändert. Die Anwendbarkeit der BET-Theorie auf diese Systeme wird diskutiert.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Brooks, C. S. (Shell Developm. Co., Explorat. and Product. Res. Div., Houston, Tex., USA). **Konkurrierende Adsorption von aliphatischen Verbindungen und Wasser an Kieselgel-Oberflächen.** (J. Coll. Sci. **13**, 522–536, 1958.)

Durch Adsorptionsmessungen und analytische Untersuchungen wurden die Grenzflächenkonzentration und die Orientierung von drei ausgewählten geradkettigen aliphatischen C_{18}-Verbindungen, einem Kohlenwasserstoff (*n*-Octadecan), einer Carbonsäure (Stearinsäure) und einem primären Amin (*n*-Octadecylamin), in der Grenzfläche zwischen der *n*-Heptanlösung dieser gelösten Stoffe und Kieselgel in Anwesenheit von Wasserfilmen verschiedener Dicke geklärt. Weiterhin wurden die Veränderungen der wasseradsorptiven Eigenschaften des Kieselgels in Abhängigkeit von den adsorbierten Stearinsäure- und Octadecylaminfilmen untersucht.

Aus den Adsorptionsdaten gewinnt man das Verständnis der Ursache der Adsorption von hochmolekularen polaren und unpolaren aliphatischen Verbindungen auf nassen Kieselgel-Oberflächen, die bei den Ablagerungsprozessen von Öl in Meeressedimenten von Bedeutung sein kann.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Remmington, T. A. u. *R. Whytlaw-Gray* (Imperial Chem. Ind. Ltd., Akers Res. Lab., The Frythe, Welwyn, Herts, Großbritannien). **Adsorption an Quarzglasoberflächen bekannter geometrischer Flächengröße.** (Trans. Far. Soc. **54**, 1871 bis 1875, 1958.)

Es werden numerische Ergebnisse für die Adsorption von Benzol, Cyclohexan, Perfluormethylcyclohexan und Tetrachlorkohlenstoff an Quarzglasrohren bei einer Temperatur von 22° (für Benzol und Cyclohexan bei 35°) in einem Druckbereich, der vom Vakuum bis fast zum Sättigungsdruck geht, angegeben. Die Adsorptionsdaten für Ammoniak und Schwefeldioxyd werden bis zu einem Druck von 760 mm Hg vorgelegt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Cottington, R. L., E. G. Shafrin u. *W. A. Zisman* (U.S. Naval Res. Lab., Washington, D.C., USA). **Physikalische Eigenschaften von an der Grenzfläche fest/Luft adsorbierten monomolekularen Schichten. 3. Reibung und Haltbarkeit von Filmen auf rostfreiem Stahl.** (J. physic. Chem. **62**, 513–518, 1958.)

Polare Paraffinverbindungen und fluorierte Präparate wurden als kondensierte Monoschichten an der Grenzfläche zwischen rostfreiem Stahl und Luft durch Ausbreiten der Verbindung in geschmolzener Form oder durch Abscheidung aus Lösung adsorbiert. Durch Messung des Kontaktwinkels wurde der Zustand dichtester Molekelpackung kontrolliert. Beim Auftragen des gemessenen kinetischen Reibungskoeffizienten μ_k oder des maximalen Kontaktwinkels gegen die Zahl der C-Atome pro Molekel ergaben sich für jede homologe Reihe geradlinige Bereiche mit deutlichen Unstetigkeitsstellen, was auf das Vorliegen flüssiger, plastischer und fester Phasen in den monomolekularen Schichten hindeutet. Es zeigte sich, daß durch eine zusammenhängende monomolekulare Schicht auf Stahl μ_k zunächst sehr stark herabgesetzt wird, deren Schutzwirkung jedoch nur kurze Zeit anhält, zumal über Oberflächenrauhigkeiten stets Metall-Metall-Kontakte entstehen, wenn ein Metallkörper an der geschützten Stahloberfläche gerieben wird. Solche Kontakte bewirken wegen der durch sie ausgelösten Kaltverschweißung und eventuell auch Aufreißen oder Zerrung größere Oberflächenbeschädigungen, wenn Stahl an überzogenem Stahl als an einer überzogenen Glasplatte gerieben wird. Das geringe Schutzvermögen kondensierter Filme rührt hauptsächlich von der größeren Tendenz der Stahlrauhigkeit her, mit ihresgleichen zu verschweißen als mit Glas. Damit scheint der Schluß berechtigt, daß der Schutzwert eines kondensierten Oberflächenfilms um so geringer ist, je größer die gegenseitige Löslichkeit im festen Zustande der beiden aneinander reibenden Oberflächen ist. Filme aus folgenden Testsubstanzen wurden verwendet:
n-aliphatische Monocarbonsäuren $CH_3(CH_2)_2COOH$ (n = 4, 6–16, 20, 34); ihre ω-trifluoromethylsubstituierten Derivate $CF_3(CH_2)_nCOOH$ (n = 6, 16); ω-Monohydroperfluoroalkansäuren $HCF_2(CF_2)_nCOOH$ (n = 7, 9, 11, 13, 15); Perfluoroalkansäuren $CF_3(CF_2)_nCOOH$ (n = 2, 4, 6, 8, 10); prim. aliphatische Amine $CH_3(CH_2)_nNH_2$ (n = 7–11, 13, 15, 17, 21; Docosylalkohol $CH_3(CH_2)_{21}OH$; ω, α, α-Trihydroperfluoroalkylalkohole $HCF_2(CF_2)_nCH_2OH$ (n = 7, 13); Perfluoralkylalkohole $CF_3(CF_2)_nCH_2OH$ (n = 4, 6). *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Ito, K. u. *K. Fukao* (Kagaku-kenkyo-Jo Hokoku, Komagome, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan). **Adsorption von Fettsäuren aus wäßrigen Lösungen durch Aktivkohle.** (Dept. Sci. Res. Inst. Komagome **33**, 41–44, 1957.)

Die Adsorption von *n*-Valeriansäure, *n*-Capronsäure und *n*-Heptansäure durch Zuckerkohle wurde bei verschiedenen Aktivierungsstufen untersucht. Es zeigte sich, daß bei gleicher Kohlenprobe im Zustande der Halbsättigung die Adsorptionsgrade um so geringer sind, je länger die Fettsäurekette ist. Aus der BET-Gleichung wird eine Formel abgeleitet, die die Beziehungen zwischen den Adsorptionen der einzelnen Säuren ausdrückt. Mit zunehmendem Aktivierungsprozeß zeigen die berechneten Werte für die Adsorption der monomolekularen Schicht und die Adsorptionswärme eine Tendenz zur Steigung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Juliš, J. u. *J. Hodek* (Inst. f. physik. Chem., T. H. für Chem., Praha, ČSR.) **Adsorptionsgleichgewichte. III. Untersuchung eines Phasenübergangs von adsorbiertem n-Butan an Aktivkohle.** (Coll. Czech.-Slov. chem. Commun. **24**, 243–249, 1959.)

Aus dem Verlauf der unmittelbar gemessenen Adsorptionsisosteren von n-Butan an Aktivkohle wurden die Temperaturen und Wärmetönungen eines Phasenübergangs in der adsorbierten Schicht bestimmt. Die Temperaturen dieses Phasenübergangs stehen in Beziehung zum Adsorptionspotential des Festkörpers.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Douglas, H. W. u. *D. J. Shaw* (Dept. of Inorg. and Physic. Chem., Univ. of Liverpool, Großbritannien). **Elektrophoretische Untersuchungen an Modell-Partikeln. II. Das Verhalten der Beweglichkeit in Abhängigkeit vom p_H und die Kationen-Ladungsumkehrungskonzentrationen von adsorbierten Carboxylkolloiden.** (Trans. Far. Soc. **54**, 1748 bis 1753, 1958.)

Acht verschiedene natürliche und synthetische Polymere (Polysaccharide, Peptide, Polysaccharid-

peptide und Kohlenwasserstoff-Ester-Copolymere), die als ionisierbare Gruppen nur oder in überwiegender Anzahl Carboxylgruppen besitzen, wurden auf Kohlenwasserstoffträgertröpfchen adsorbiert und mit Hilfe einer rechtwinkligen Mikrozelle untersucht. Das Verhalten der Beweglichkeit in Abhängigkeit vom p_H-Wert wurde im p_H-Bereich von 2,0 bis 9,0, in einigen Fällen bis 12,0 bei konstanter Ionenstärke 0,05 beobachtet. Ladungsumkehrungskonzentrationen wurden bei $p_H = 7{,}0$, wo die negative Oberflächenladung ein Maximum hat, für Th^{4+}, Ce^{3+}, La^{3+}, UO_2^{2+}, Pb^{2+}, Ba^{2+} und Mg^{2+} bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß das Verhalten durch die Anzahl und die Ionisation der Carboxylgruppen bestimmt wird. Änderungen der Grundsubstanz haben nur sekundären Einfluß. Bei Polysaccharidpeptiden macht sich die Anwesenheit von Oberflächen-NH_2-Gruppen in der Beweglichkeit bei $p_H = 9$ bemerkbar.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Ghosh, B. N. u. *S. Ghosh* (Dept. of Phys. Chem., Univ. Coll. of Sci. and Technol., Calcutta-9, Indien). **Ermittlung des wahren ζ-Potentials von Membranen aus Haut und Leder.** (J. Indian Chem. Soc. **35**, 704–708, 1958.)

Der elektro-osmotische Durchtritt von Wasser durch Membranen aus Haut und Leder, die im Gleichgewicht mit verdünnten NaCl-Lösungen bei konstantem p_H-Wert, doch mit unterschiedlichen Leitwerten für die spezifische Leitfähigkeit stehen, wurde untersucht. Das aus den experimentellen Werten unter Verwendung der *Smoluchowski*-Gleichung berechnete scheinbare elektrokinetische Potential ζ_a variiert demnach mit der spezifischen Leitfähigkeit K in den Elektrolytlösungen entsprechend der Gleichung

$$\frac{1}{\zeta_a} = \frac{1}{\zeta} + m\frac{1}{K} ,$$

worin m eine Konstante bedeutet und ζ das wahre elektrokinetische Potential. Die Bedeutung der erhaltenen Ergebnisse wird diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Barnes, G. T. u. *A. E. Alexander* (Dept. of Physical Chem., Univ. Sydney, Australian). **Aggregation kolloidaler Suspensionen durch fibrillare Oberflächen. I. Der Einfluß der Faseroberfläche.** (J. Colloid Sci. **14**, 91–100, 1959.)

Die Aggregation des DDT aus wäßrigen Suspensionen wurde an den Glaswollefasern und Viehhaaren untersucht. Um den Einfluß der Faseroberfläche festzustellen, wurde die Glaswolle mit verschiedenen Stoffen (Cetyltrimethylammoniumbromid, Methylchlorosilan, Triton X-100) behandelt. Die Aggregation erfolgt viel schneller in Abwesenheit von Fasern als in reinen Suspensionen, und weiterhin scheint es, daß die hydrophoben Oberflächen eine bessere Wirkung als die hydrophilen ausüben.

E. Matijević (Potsdam, N.Y., USA)

Barnes, G. T. u. *A. E. Alexander* (Dept. of Physical Chem., Univ. Sydney, Australien). **Aggregation kolloidaler Suspensionen durch fibrillare Oberflächen. II. Der Effekt der Salz- und Seifenzusätze.** (J. Colloid Sci. **14**, 101–110, 1959.)

In der Fortsetzung der vorstehenden Arbeit wurde der Einfluß der Neutralelektrolyte und Seifen auf die Aggregation von DDT-Suspensionen in Anwesenheit und Abwesenheit von Fasern untersucht. Zusatz von KCl, $BaCl_2$ oder $LaCl_2$ allein vermindert die Stabilität der Suspensionen. Bei Zusatz von Fasern nimmt die Aggregationsgeschwindigkeit stark zu. Die Seifen (z. B. Natriumlaurylsulfat) zeigen ähnliche Effekte, obwohl der Mechanismus in beiden Fällen verschieden sein muß. Es wird versucht, die Effekte qualitativ zu erklären.

E. Matijević (Potsdam, N.Y., USA)

Shikazono, N., S. Sasaki u. *K. Maeda* (Government Chem. Industr. Res. Inst., Tokyo, Japan). **Makromolekulare Koagulatoren. 1. Sedimentationsbeschleunigungsvermögen wasserlöslicher Polymere gegenüber suspendierten Teilchen.** (Rep. Governmen. chem. Ind. Res. Inst., Tokyo **52**, 149–156, 1957.)

Durch anionische Polyelektrolyte, wie Polyacrylat, Alginat, Zelluloseglykolat u. Stärkeglykolat, konnte die Aggregation solcher feindisperser Substanzen, wie $CaCO_3$, $BaSO_4$, Al-Hydroxyd, anorganische Pigmente und Aktivkohle, erreicht werden, die in wäßrigen Suspensionen noch mit bloßem Auge sichtbare Teilchen bildeten. Aus Messungen der Änderung des Sedimentvolumens der Suspension in Gegenwart unterschiedlicher Mengen des jeweils verwendeten Polymers ergab sich, daß die anionischen Polyelektrolyte ein starkes Aggregationsvermögen gegenüber einer Anzahl von Suspensionen aus negativ geladenen, schwächeres dagegen in solchen aus positiv geladenen Teilchen zeigen. Man fand dabei eine Abhängigkeit von der Art der suspendierten Teilchen, doch war bei der gleichen Substanz die Konzentration optimaler Wirksamkeit des Koagulators über einen weiten Konzentrationsbereich der Suspension konstant. Wurde die Konzentration des Koagulators erhöht, so erfolgte Redispergierung der Teilchen wahrscheinlich als Folge des zunehmenden Stabilisierungsvermögens des Polymers.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Duclaux, J. u. *C. Cohn* (Inst. de Biologie physico-chimique, Paris, Frankreich). **Mineralische Hemikolloide. 2.** (Bull. Soc. chim. France **1958**, 65 bis 660.)

Die Gewinnung reiner mineralischer Hemikolloide in großen Ansätzen gelingt schnell durch Abtrennung der bei ihrer Bildung in wäßriger Phase vorliegenden niedermolekularen Verunreinigungen durch wiederholte Extraktion mittels einer mit Wasser unmischbaren organischen Flüssigkeit. Als solche eignen sich besonders *n*- und 2-Butanol. Die Verteilungskoeffizienten für das System Wasser-2-Butanol wurden für die folgenden Salze bei Raumtemperatur bestimmt: Na_2SO_4, KCl, $BaCl_2$, KNO, KBr, KJ, KSCN, $Zr(NO_3)_4$, $Ba(ClO_4)_2$. Mit Erfolg wurde diese neue Herstellungsmethode für die hemikolloiden Hydroxyde von Fe, Cr, Zr und Th angewandt, während sie bei Zinnsäure versagte. Die auf diesem oder auf den im 1. Teil der Arbeit beschriebenen Wegen gewonnenen Hydroxyde von Zr und Th zeigen deutlich die charakteristischen Eigenschaften typischer Hemikolloide: große Stabilität, erhöhten osmotischen Druck, wie man ihn sonst nur bei ausgesprochen hydrophilen Kolloiden antrifft, sowie gute Löslichkeit in Wasser. Bei gemeinsamer Hydrolyse von Fe oder Zr und Cr entstehen möglicherweise Copolymere mit allerding

geringen Cr-Anteilen. Hemikolloides Er eignet sich als Beize für Alizarinfarbstoffe. Die Herstellung von Organosolen von Hemikolloiden, vor allem in Isoamylalkohol [z. B. durch Alkoholyse von $Fe(ClO_4)_3$] ist ebenfalls möglich. Die gute Löslichkeit der Hemikolloide in organischen Flüssigkeiten ist wahrscheinlich durch Zusammenwirken ihrer geringen Teilchengrößen mit den durch die Regel von *Thomas* u. *Frieden* (J. Amer. Chem. Soc. **45**, 2522, 1923) charakterisierten Verhältnissen bedingt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Bungenberg de Jong, H. G. u. *J. T. Hoogeveen* (Dept. of Med. Chem., Univ. of Leiden, Niederlande). **Konduktometrische Untersuchungen kolloider Systeme von Ei-Phosphatiden in Gemischen aus tertiärem Butanol und Wasser. IV. Untersuchungen über die Reversibilität des Anstieges des Widerstandsfaktors bei der Bildung opaleszierender Systeme.** (Proc. kon. Nederl. Akad. Wet. B **61**, 279–291, 1958.)

Beschreibung einer neuen Methode zur Untersuchung der Zunahme des Widerstandsfaktors im Gebiete oberhalb 1 bei der Bildung opaleszierender Phosphatid-Systeme. Dabei wird bei konstanter Zusammensetzung des Gemisches aus Phosphatid, NaCl, tertiärem Butanol und Wasser gearbeitet, der Widerstand wird mit variierender Temperatur gemessen. Die bei langsamer Abkühlung erhaltenen Kurven für den Widerstandsfaktor zeigen analogen Verlauf wie die früher durch die Titrationsmethode erhaltenen (einfache Kurve mit einem flachen Maximum für das Phosphatidsystem ohne Zusatz, sowie eine Kurve mit einem scharfen Maximum, wenn ein geeigneter Nichtelektrolyt mit langer Kette zugesetzt ist). Die neue Methode wurde zur Untersuchung des Problems der Reversibilität benützt. Nach Aufnahme der Kurve für den Widerstandsfaktor bei langsamer Abkühlung wurde die Reversibilität ihres Verlaufs bei langsamer Aufheizung geprüft. Es zeigte sich, daß das Phosphatidsystem ohne Zusatz praktisch vollständig reversibel ist; daß die Anheizkurve etwas unterhalb der Abkühlkurve verläuft, ist wahrscheinlich in einem systematischen Fehler begründet. Dies gilt auch weitgehend für die Kurve des Widerstandsfaktors bei Gegenwart eines langkettigen Nichtelektrolyten, jedoch tritt dabei in einem bestimmten Temperaturgebiet eine deutliche Hysterese-Schleife auf. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Bungenberg de Jong, H. G. u. *T. J. Hoogeveen* (Dept. of Med. Chem., Univ. of Leiden, Niederlande). **Konduktometrische Untersuchungen kolloider Systeme von Eiphosphatiden in Gemischen aus tertiärem Butanol und Wasser. V. a u. b. Einfluß der Rührintensität auf den Widerstandsfaktor bei der Bildung opaleszierender Systeme.** (Proc. Kon. Nederl. Akad. Wet. **61**, 292–305; 306–316, 1958.)

Nach der in Teil IV eingeführten thermischen Methode wurde die Rührintensität als unabhängige Variable untersucht. Als Modellbeispiel dienten zwei Phosphatidsysteme (0,6% Phosphatid in 18.2 Vol.-% von 10 mMol/l NaCl enthaltendem tertiärem Butanol, in einem Falle ohne und im anderen mit einer geringen Beimischung von *n*-Decanol). In beiden Systemen zeigte sich ein ähnlicher Einfluß des Rührens auf den Verlauf der Kurve für den Widerstandsfaktor, in der Weise, daß ein höherer Widerstandsfaktor bei geringerer Rührintensität erreicht wird. Bei Verzicht auf Rühren zeigen die Kurven für den Widerstandsfaktor im Falle dieser Systeme einen bis zu hohen Werten von 7 bis 10 für diesen Faktor ansteigenden Verlauf. Das System zeigt dann stets deutlich höhere Viskosität als das Medium und außerdem schwache elastische Eigenschaften. Der hohe Widerstandsfaktor fällt jedoch dann zu geringeren Werten ab, wenn man anschließend bei konstanter Temperatur rührt. Man nimmt an, daß sich während der langsamen Abkühlung eine Struktur ausbildete, die beim Rühren in Bruchstücke zerfällt. Letztere Schlußfolgerung wird auch durch Versuche mit anderen reinen Phosphatidsystemen gestützt, bei denen teilweise gerührt wurde und teilweise nicht. Daraus läßt sich weiter vermuten, daß die Ausgangsbasis für diese Struktur bereits im unteren Teile der Widerstandsfaktorkurve vorliegt und ferner, daß die Struktur aus plattenartigen Elementen aufgebaut wird. Wird heftig gerührt, so ist die dabei erhaltene Kurve für den Widerstandsfaktor ebenfalls von einfacher Form. Sie steigt nur bis zu solchen Werten des Widerstandsfaktors, die noch unterhalb 1 liegen. Durch den mechanischen Rühreffekt wird hier eine Ordnung der Struktureinheiten von vornherein verhindert. Die Kurven bei den beiden bisher diskutierten Grenzfällen lassen vermuten, daß die allgemeine Gestalt der Widerstandsfaktorkurve aus zwei durch ein Übergangsgebiet verbundenen Ästen besteht. Wird nämlich bei schwachem Rühren langsam abgekühlt, so beginnt dabei ein Strukturaufbau, der jedoch nicht zu Ende verlaufen kann, was sich durch den Übergang vom Strukturast der Kurve zu dem für den strukturlosen Fall zeigt. Auf welcher Höhe des Strukturzweiges der Übergang einsetzt, ist abhängig von der Rührintensität. Bei gleicher Rührintensität folgt das System viel länger dem Strukturast, wenn es Decanol enthält. In diesem Falle ist nämlich der Widerstand der wachsenden Struktur gegenüber mechanischem Einfluß größer. Die sehr deutlichen Übergänge von einfachen Widerstandsfaktorenkurven der reinen Phosphatidsysteme in solche mit ausgeprägten Maxima durch den hier verwendeten und andere langkettige Nichtelektrolyte und Cholesterol (Teil II und III) läßt sich somit einfach durch die dort benützte geringe Rührintensität erklären, wodurch sich die Struktur in den reinen Systemen etwas und bei Gegenwart der erwähnten Nichtelektrolyte deutlich entwickeln konnte. Dabei bleibt die im Teil II dargelegte Theorie zur Erklärung des obigen Überganges (durch Auffüllung der zur Verfügung stehenden Zwischenräume in den bimolekularen Schichten aus den Phosphatidmolekeln durch Molekeln der obigen Nichtelektrolyten) zumindest teilweise gültig. Durch Auffüllung der verfügbaren Zwischenräume sind die bimolekularen Schichten dicht gepackt und somit widerstandsfähig gegen mechanische Einflüsse. Im allgemeinen darf Reversibilität der Zustandsänderung des Phosphatids vorausgesetzt werden, was sich dadurch zeigt, daß der Verlauf der Kurven für den Widerstandsfaktor in umgekehrter Richtung zu beobachten ist, je nachdem man das System langsam abkühlt oder erwärmt. In solchen Fällen, wo es gelang, dem Strukturast möglichst lange zu folgen, ist der Übergang sehr scharf und die Kurve zeigt eine Unstetigkeitsstelle; es kann bei der Wiederholung allerdings ein Hystereseeffekt auftreten. Die biologische Bedeutung solcher in diesem Falle zu erwartender spontaner Neuordnungen von Strukturen wird kurz diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

c) Aerosole und Schäume

Drozin, V. G. u. *V. K. LaMer* (Columbia Univ., New York, N.Y., USA). **Die Bestimmung der Teilchengrößenverteilung in Aerosolen durch die Fällung der geladenen Teilchen.** (J. Colloid Sci. **14**, 74–90, 1959.)

Eine Methode zur Bestimmung der Teilchengrößenverteilung in geladenen Aerosolen wird beschrieben, die die Größenverteilungskurve für Teilchen größer als 0,2 μ in ungefähr 20 min liefern kann. Die Methode besteht aus drei Stufen: 1. und 2. Bestimmung von Fällungszeit bzw. Ladungszahl für Teilchen verschiedener Durchmesser, und 3. Bestimmung der Gesamtladung, die bei der Fällung der geladenen Teilchen im elektrostatischen Präzipitator in der Abhängigkeit von der Zeit der Fällung frei wird. Diese Daten, graphisch dargestellt, ermöglichen eine einfache Berechnung der Teilchengrößen. Die Methode wurde erfolgreich an einem geladenen Stearinsäure-Aerosol geprüft. Ihre Vor- und Nachteile werden diskutiert.

E. Matijević (Potsdam, N.Y., USA)

Schimmel, G. und *G. Walter* (Battelle-Inst. E. V., Frankfurt a. M.). **Elektronenmikroskopische Untersuchung von mit Membranfiltern abgeschiedenem Luftstaub.** (Naturwiss. **46**, 10, 1959.)

Bei einer Membranfiltertechnik, die den Zutritt grober Teilchen weitgehend verhindert, sind bei der Analyse von Großstadtluft neben der oberflächlichen Filterstruktur fast nur oft zu Flocken und Ketten aggregierte Rußteilchen sichtbar. Auszählungskurven ergeben neben einem Maximum von 0,1 bis 0,2 μ einen steilen Abfall der Teilchenhäufigkeit unterhalb 0,1 μ.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

d) Assoziationskolloide

Bascom, W. D. und *C. R. Singleterry* (U. S. Naval Res. Lab., Washington 25, D. C., USA). **Die Verteilung von Essigsäure zwischen Lösungsmittel und Seifenmizellen in Benzollösungen.** (J. Colloid Sci. **13**, 569–575, 1958.)

Essigsäure, die zu mizellaren Lösungen öllöslicher Seifen in Benzol hinzugegeben wird, verteilt sich zwischen den Mizellen und dem Benzol. Die Verteilung wurde experimentell aus der Zusammensetzung des mit dem System im Gleichgewicht befindlichen Dampfes ermittelt. Als Seifen wurden dabei das Na- und das Mg-Salz der Dinonylnaphthalinsulfonsäure sowie Mg-Phenylstearat verwendet. Bei kleinen Säurekonzentrationen erfolgt eine sehr starke Bindung der Säure durch die Mizellen. Die Stärke der Bindung und die maximale Menge stark gebundener Säure ist beim Mg-Salz größer als beim Na-Salz. Es wird angenommen, daß hierbei das Koordinationsbindungsvermögen des Kations maßgebend ist. Die Bindungskapazität des Mg-Ions wird durch Anwesenheit von Wasser herabgesetzt. Bei weiterer Erhöhung der Säurekonzentration läßt der Anstieg der Aufnahme der Säure durch die Mizellen erheblich nach, und zwar bei den Sulfonatseifen stärker als bei der Carboxylatseife. *H. Lange* (Düsseldorf)

Ginn, M. E. und *J. C. Harris* (Monsanto Chem. Comp., Res. and Eng. Div., Res. Dept., Dayton, O.; USA). **Einfluß der Zusammensetzung praktisch gebräuchlicher oberflächenaktiver Stoffe auf die nach der spektralen Farbstoffmethode gemessene kritische Mizellbildungskonzentration.** (J. Phys. Chem. **62**, 1554–1557, 1958.)

Die Farbstoffmethode zur Messung der kritischen Mizellbildungskonzentration c_k gibt den Einfluß von Verunreinigungen wie z. B. unsulfoniertem Alkylbenzol in Alkylbenzolsulfonaten sowie von organischen Zusatzstoffen wie z. B. Schaumstabilisatoren nicht richtig wieder. Das wird auf die verstärkte Solubilisation des Farbstoffs durch Lösungen, die derartige Verunreinigungen oder Zusätze enthalten, zurückgeführt. In solchen Fällen muß c_k nach einer Methode gemessen werden, die von der Solubilisation unabhängig ist, etwa nach der Leitfähigkeits- oder der Oberflächenspannungsmethode. *H. Lange* (Düsseldorf)

Luzzati, V., H. Mustacchi und *A. Skoulios* (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Straßburg). **Die Struktur der flüssig-kristallinen Phasen einiger Systeme aus Seife und Wasser.** (Discuss. Faraday Soc. **25**, 43–50, 1958.)

Die Phasendiagramme für die Natrium- und Kaliumsalze der normalen Fettsäuren von C_{12} bis C_{18} und Wasser wurden aufgenommen. Außerdem wurden die in diesen Systemen auftretenden mesomorphen Phasen röntgenographisch untersucht. Die Struktur der „neat soap" und der „middle soap" sind für alle Seifen gleich. Bei der letzteren bildet die Seife zylinderförmige, hexagonal angeordnete Aggregate, bei der ersteren ebene Molekülдoppelschichten. Die Zylinder bzw. Schichten sind durch Wasser voneinander getrennt. Die Durchmesser der Zylinder bzw. die Dicken der Schichten können berechnet werden, ebenso die Abstände der Aggregate voneinander. Zwischen den Existenzbereichen der beiden genannten Phasen wurden noch mehrere neue mesomorphe Phasen gefunden, deren Struktur teilweise ermittelt werden konnte. *H. Lange* (Düsseldorf)

White, P. und *G. C. Benson* (Div. of Pure Chem. Nat. Res. Council, Ottawa, Canada). **Die Mizellbildungswärme von Kaliumoktanoat in Wasser bei Anwesenheit eines Überschusses von Kaliumchlorid.** (J. Colloid Sci. **13**, 584–588, 1958.)

Es wurden Verdünnungswärmen wäßriger KCl-haltiger Lösungen von Kaliumoktanoat gemessen und mit früher erhaltenen Werten für salzfreie Lösungen verglichen. Die daraus berechneten Kurven für die partielle molare Enthalpie als Funktion der Konzentration zeigen je ein Maximum in der Nähe der kritischen Mizellbildungskonzentration c_k, wobei die Herabsetzung von c_k durch den KCl-Zusatz deutlich zum Ausdruck kommt. Die Kurven lassen ferner erkennen, daß die Mizellbildungswärme bei Anwesenheit von KCl etwas geringer ist als für salzfreie Lösungen. Der allgemeine Verlauf der Kurven zeigt außerdem, daß bei Salzzusatz die Mizellen größer sind und eine engere Größenverteilung aufweisen. *H. Lange* (Düsseldorf)

Lawrence, A. S. C. (Dept. of Chemistry, Sheffield Univ., Großbritannien). **Löslichkeit in Seifenlösungen. Teil 10. Phasengleichgewicht, Struktur- und Diffusionseigenschaften unter Einbeziehung der ternären flüssigen Phase.** (Discuss. Faraday Soc. **25**, 51–58, 1958.)

Die allgemeinen Eigenschaften der Systeme aus einem anionischen oder kationischen Paraffinkettensalz und einem amphiphilen Stoff – z. B. Fettsäure, Fettalkohol, Cholesterin – in Wasser werden besprochen. Die untere Temperaturgrenze T_p für die Bildung einer ternären flüssigkristallinen Phase liegt niedriger als der Schmelzpunkt des amphiphilen Stoffes. T_p hängt von der Art der po-

laren Gruppen und der Länge der Kohlenwasserstoffkette der beteiligten Stoffe ab. Oberhalb T_p dringt die wäßrige Lösung des Paraffinkettensalzes spontan in den amphiphilen Stoff ein, wobei es zur Bildung von teilweise myelinähnlichen, teilweise spherulitischen Strukturen kommt. Aus Natriumdodecylsulfat und Dodekanol wurden feste Lösungen in wohlausgebildeten Kristallen erhalten, die einen kongruenten Schmelzpunkt aufwiesen, welcher höher war als der *Krafft*-Punkt des Dodecylsulfats und der Schmelzpunkt des Dodekanols. Die Eigenschaften der hier betrachteten ternären Systeme werden unter dem Gesichtspunkt diskutiert, daß die ionisierte Endgruppe des Paraffinkettensalzes und die polare Gruppe des amphiphilen Stoffes mit dem Wasser eine lokale Lösung bilden, während die anhängenden Kohlenwasserstoffketten unlöslich sind. *H. Lange* (Düsseldorf)

Nash, T. (Central Public Health Lab., Colindale Ave., London N.W. 9, Großbritannien). **Thermodynamische Barrieren für Bildung und Abbau von Mizellen. I. Cetyltrimethylammonium-Salze.** (J. Colloid Sci. **14**, 59–73, 1959.)

Eine Versuchsmethode wird beschrieben, die das Studium von Bildung und Abbau der Mizellen im Zustand, wo das Gleichgewicht nicht erreicht ist, ermöglicht. Als Versuchssubstanz diente die Lösung des Cetyltrimethylammonium-bromids (CTAB) zu dem 2-Naphthol und Natriumbromid oder Kaliumsulfat zugesetzt wurden. Um den Zustand zu erreichen, in dem die Lösungen nicht im Gleichgewicht waren, wurden sie auf zwei verschiedene Weisen vorbereitet. Entweder ist die hochkonzentrierte Lösung von CTAB zuerst verdünnt und dann der neutrale Elektrolyt zugesetzt worden, oder umgekehrt. In beiden Fällen wurde das Naphthol als letztes zugesetzt. Im ersteren Falle entstanden weniger aber größere Mizellen, während im zweiten Falle die Anzahl der Mizellen größer war, als man im Gleichgewichtszustande erwarten würde. – Die Lösungen sind in Anwesenheit von Naphthol visko-elastisch, so daß für deren Untersuchung eine schon früher beschriebene Methode (J. Applied Chem. **8**, 440, 1958) angewandt wurde. Diese Methode besteht in der Bestimmung des Schaumgewichtes nach dem Schütteln der Lösung. Als ein zweites Verfahren diente die Messung der Fluoreszenz, nachdem anstatt Naphthol Fluoreszein zugesetzt worden war.
E. Matijević (Potsdam, N.Y., USA)

Shirai, M. (Chem. Inst. Coll. of General Education, Univ. of Tokyo, Japan). **Elektrochemische Untersuchungen an Kolloid-Elektrolyten. I. Elektrische Leitfähigkeit.** (Sci. Pap. College gen. Educ., Univ. Tokyo **8**, 5–18, 1958.)

Die Werte für die elektrische Leitfähigkeit wurden für Lösungen der Hydrochloride von Oktyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl- und Oktadecylamin, ebenso für Dodecylaminhydrobromid und -hydrojodid in Wasser und in wäßrigen Äthanollösungen verschiedener Verdünnungsgrade bestimmt. Mit Ausnahme von Oktylamin-hydrochlorid zeigen die wäßrigen Lösungen das Verhalten solcher charakteristischer Kolloidelektrolyte. Die kleinen Gegenionen zeigen einen ziemlich großen Einfluß auf die Mizellenbildung. Bei Zusatz von Äthanol zu den wäßrigen Lösungen dieser Salze wird im allgemeinen die Leitfähigkeit verringert, doch steigen die Leitfähigkeiten konzentrierter Lösungen von Dodecylamin-hydrobromid und -hydrochlorid in 4-mol. wäßrigem Äthanol. Die kritischen Mizellenkonzentrationen für Lösungen dieser Aminsalze werden im allgemeinen gegen höhere Konzentrationen verschoben. Bei Aminsalzen mit längeren Kohlenwasserstoffketten wird die Mizellenbildung im allgemeinen durch Zusatz von Alkohol zum Lösungsmittel inhibiert. Bei den Frequenzen 15 und 30 kHz pro sec wurde die Hochfrequenzleitfähigkeit der Lösungen von Natriumdodecylsulfat, Natriumoleat und von langkettigen Aminhydrochloriden gemessen. Der Hochfrequenzeffekt macht sich deutlich bemerkbar bei derjenigen Konzentration, die der kritischen Mizellenbildungskonzentration entspricht, und der Effekt läßt sich durch die *Debye-Falkenhagen*-Theorie der starken Elektrolyte interpretieren. Das Auftreten eines Maximums und die schrittweise Abnahme des Hochfrequenzeffektes läßt sich durch die Verkürzung der Relaxationszeit oder durch die Reduzierung der elektrostatischen Wechselwirkung als Folge der Änderung der Mizellenstruktur mit steigender Konzentration erklären.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shirai, M. (Chem. Inst. Coll. of Gen. Educ., Univ. of Tokyo, Japan). **Elektrochemische Untersuchungen an Kolloid-Elektrolyten. II. Dielektrizitätskonstante.** (Sci. Pap. College gen. Educ., Univ. Tokyo **8**, 19–27, 1958.)

Die Dielektrizitätskonstante (DK) und die Äquivalentleitfähigkeit wurde an wäßrigen und wäßrig-alkoholischen Lösungen von Hexadecyl- und Oktadecylhydrochloriden bei den Frequenzen 2 kHz und 30 kHz gemessen. Unterhalb der kritischen Konzentration für die Mizellenbildung zeigt die DK der Lösungen einen beträchtlichen Anstieg, sie nimmt ab mit zunehmender Äthanolkonzentration. Der Solubilisierungseffekt von Benzol auf die DK der Lösungen wurde untersucht. Der relative Anstieg der DK nimmt mit zunehmender Menge an solubilisiertem Benzol ab. Aus diesen experimentellen Ergebnissen schließt man, daß der Anstieg der DK wäßriger Lösungen hauptsächlich auf den *Debye-Falkenhagen*-Effekt zurückzuführen ist. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Shirai, M. (Chem. Inst., Coll. of Gen. Educ., Univ. of Tokyo, Japan). **Elektrochemische Untersuchungen an Kolloid-Elektrolyten. III. Beweglichkeit und Überführungszahl der Mizellen.** (Sci. Pap. College gen. Educ., Univ. Tokyo **8**, 29–38, 1958.)

Die elektrophoretischen Beweglichkeiten von Dodecylamin-hydrochlorid, -hydrobromid und -hydrojodid sowie von Tetradecyl- und Hexadecylamin-hydrochlorid wurden gemessen. Ihre Abnahme mit steigender Konzentration ist vom elektrostatischen Gesichtspunkt der Mizellenstruktur aus zu erwarten. Aus den erhaltenen Werten für die elektrophoretische Beweglichkeit wurden die Anteile der an die Mizellen gebundenen Gegenionen berechnet. Die Ergebnisse zeigen, daß Gegenionenassoziation für die Mizellenbildung notwendig sein kann. Aus den Werten für die elektrophoretische Beweglichkeit wurden nach der Formel von *Henry* die ζ-Potentiale der Mizellenbildung berechnet. Die erhaltenen Werte müssen jedoch unter den tatsächlichen liegen, wenn man die zu erwartenden Hochfrequenzeffekte berücksichtigt. In wäßrigen Lösungen von Oktyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl- und Hexadecylamin-hydrochloriden wurden die Überführungszahlen bestimmt. Bei den letzteren drei Lösungen konnte gezeigt werden, daß

die Überführungszahlen der Kationen bei der kritischen Konzentration für die Mizellenbildung plötzlich ansteigen und dann einem konstanten Wert zustreben. Die experimentellen Ergebnisse werden vom elektrostatischen Gesichtspunkt aus diskutiert. Aus den Überführungszahlen wurden die Anteile der an die Mizellen gebundenen Gegenionen ebenfalls berechnet. Die dabei erhaltenen Beträge stimmen ziemlich gut mit denen aus Messungen für die elektrophoretische Beweglichkeit überein.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shirai, M. (Chem. Inst., Coll. of General Educ., Univ. of Tokyo, Japan). **Elektrochemische Untersuchungen an Kolloid-Elektrolyten. IV. Dielektrische Polarisation in einem nichtpolaren Lösungsmittel.** (Sci. Pap. College gen. Educ., Univ. Tokyo 8, 39–49, 1958.)

Für Diäthylamin, iso-Propylamin und Triäthylamin gilt die *Debye*sche Formel für die Beziehung zwischen Dielektrizitätskonstante und Dipolmoment in einem weiten Temperaturbereich. Dies läßt sich auf die Abwesenheit von dipolarer Wechselwirkung wegen der Abschirmung des permanenten Dipols durch nichtpolare Alkylgruppen erklären, ferner weil niedrigere aliphatische Amine in nichtpolaren Lösungsmitteln nur schwach assoziieren. Die Dielektrizitätskonstanten der Lösungen von Dodecylammoniumformiat, -acetat, *n*-propionat und -*n*-butyrat in Benzol wurden bestimmt und daraus die Beträge für die dielektrische Polarisation und das Dipolmoment berechnet. Die erhaltenen Werte für das Dipolmoment sind von der gleichen Größenordnung wie diejenigen bei gewöhnlichen polaren Molekeln. Die Polarisation sinkt mit steigender Konzentration, und die Neigung der Polarisation/Konzentration-Kurve ist abhängig von der Länge der Kohlenwasserstoffkette der Säure. Dieses Verhalten wird mit demjenigen in wäßriger Lösung verglichen, und es läßt sich zeigen, daß die Molekeln von Dodecylammoniumformiat, -acetat, -*n*-propionat ziemlich stark dissoziiert sind.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shirai, M. (Chem. Inst., Coll. of General Educ., Univ. of Tokyo, Japan). **Elektrochemische Untersuchungen an Kolloid-Elektrolyten. V. Elektrochemische Eigenschaften der Lösungen von Fettsäureseifen.** (Sci. Pap. College gen. Educ., Univ. Tokyo 8, 51–59, 1958.)

Für Natriumstearat-, -oleat und -elaidinat wurden elektrische Leitfähigkeit, Hydrolysegrad und Solubilisierungsvermögen in Lösungen bestimmt. Das Leitfähigkeitsverhalten dieser Salze verträgt sich mit den experimentellen Ergebnissen für die Hydrolyse und letzteres entspricht wiederum dem Ergebnis der Solubilisierungsmessung. Daraus ist zu erkennen, daß Natriumstearat eine größere Tendenz zur Mizellenbildung zeigt als Natriumelaidinat, letzteres wieder in etwas stärkerem Maße als Natriumoleat. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

e) Gele

Wood, H. W. (Ilford Res. Lab., Ilford, Ltd., London, Großbritannien). **Ersatz der Gelatine in photographischen Emulsionen durch synthetische Polypeptide und Beobachtungen über deren Gelierung.** (Nature **182**, 106–107, 1958.)

Die Verwendung von synthetischen Polypeptiden anstelle der bisher üblichen Gelatine läßt in photographischen Emulsionen während des Reifens flache gutgeformte Silberhalogenidkörner entstehen. Schwierigkeiten entstehen aber bei der Gelierung, die ganz gleichmäßig erfolgen muß. Bei der Gelatine schien zunächst das Arginin die Gelierung zu fördern, da durch Hypobromidzusatz die Guanidinogruppe angegriffen wurde und damit die Gelierfähigkeit absank. Bei den synthetischen Polypeptiden spielt bei hohem p_H-Wert ein Lysinzusatz dieselbe Rolle. Während aber in Polypeptide eingeführte Guanidinogruppen keinen Einfluß auf die Gelierung hatten, scheinen nach neuen Ergebnissen die Peptidgruppen wichtig zu sein, da bei Kupferzusatz entstehende Kupferpeptidkomplexe nicht mehr gelieren. Der Einfluß der Seitenketten beschränkt sich auf die Wasserlöslichkeitserhöhung. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Blair, G. W. S. (Natl. Inst. for Res. in Dairying, Univ., Reading Großbritannien). **Über Kriechen, Wiederherstellung, Relaxation und „elastisches Gedächtnis" einiger geronnener Milchgele.** (Brit. J. appl. Phys. **10**, 15–20, 1959.)

Werden in einem Schenkel eines ein Gel aus geronnener Milch (Quark) enthaltenden U-Rohres kleine Drucke angewandt, so zeigt der Quark in erster Linie ein Verhalten wie ein „*Burgers*-Körper", außer daß die Kriechkurve viel steiler verläuft als die Entspannungskurve. Die Relaxation bei konstanter Spannung verläuft nach einer Potenzfunktion zwischen Spannung und Zeit, in der der Exponent 0,40 beträgt. Die zur Reduktion des Zuges auf die Hälfte erforderliche Zeit ist proportional der zur Einstellung des gespannten Zustandes benötigten. Unter ausgewählten Bedingungen zeigen die Kriech- und Relaxationskurven während der Alterung näherungsweise ein Verhalten, wie es dem *Boltzmann*schen Überlagerungsprinzip entspricht. Die bei wiederholter Belastung und Entlastung erhaltenen Hysteresekurven zeigen eine deutliche Versteifung, auf die eine *Bauschinger*-Erweichung folgt, wenn die Belastungsrichtung umgekehrt wird. Nach den Ergebnissen der Versuche mit wechselnder Richtung zeigt Quark ein „elastisches Gedächtnis", d. h. die Wiederherstellungskurven ändern die Richtung. Wegen dieses Verhaltens sind Erweiterungen des *Burgers*schen Modells notwendig. Eine Modifizierung der *Boltzmann*schen Überlagerungsgleichung wird diskutiert, und *Grahams* Gleichung, die ein *Andrade*-Glied enthält, wurde auf einige dieser Daten angewandt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Coleman, J. E. u. *D. Swern* (Res. Lab., Philadelphia, Pa., USA). **Oxydation von Olefinen mit Kaliumpermanganat in Oel-Wasser-Emulsionen.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. **35**, 675–679, 1958.)

Die Oxydation von Olefinen in Öl-Wasser-Emulsionen wurde bei p_H 1–12 durchgeführt. Von den Autoren werden zwei Methoden der Oxydation angegeben und diskutiert. Die erste Methode besteht darin, daß man die Einlaufgeschwindigkeit der oxydierenden Kaliumpermanganatlösung so reguliert, daß der Olefingehalt des Systems gegenüber dem Permanganatgehalt immer größer ist. In einem zweiten Verfahren läßt man die Emulsion in der Weise zu der wäßrigen Kaliumpermanganatlösung fließen, daß das betreffende Olefin immer in einem Unterschuß gegenüber dem Permanganat vorhanden ist. Dabei wurde von den Autoren festgestellt, daß die oxydierende Wirkung des Kaliumpermanganats mit der Erniedrigung des p_H-Wertes ansteigt.
T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

Abe, T., S. Stobisawa u. *Y. Nomura* (Dept. of Chem., Defense Acad., Yokosuka, Kanagawa, Japan). **Untersuchungen der thermischen Zersetzung von Zellulose-Nitrat mit Hilfe einer registrierenden Thermo-Waage.** (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 1041–1044, 1958.)

Zellulosenitrat mit etwa 10,6% Stickstoffgehalt zersetzt sich oberhalb etwa 160°. Dies zeigt sich durch eine deutliche Unstetigkeitsstelle auf den Zersetzungskurven bei konstanten Temperaturen, die etwas oberhalb dem Zersetzungspunkt liegen. Je höher die konstante Reaktionstemperatur liegt, desto größer wird der Gewichtsverlust bei der Zersetzung. Wurde etwa eine Stunde lang bei einer etwas unter dem Zersetzungspunkt liegenden Temperatur vorerhitzt, so tritt bei der Zersetzung ein stärkerer Gewichtsverlust auf. Das gleiche ist zu beobachten, wenn das Zellulosenitrat vorher im Vakuum (bei etwa 10^{-2} mm Hg) aufbewahrt war.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Achwal, W. B., E. H. Daruwalla, G. M. Nabar u. *P. Subramaniam* (Dept. of Chem. Technol., Univ. of Bombay, Indien). **Untersuchungen über die Veränderungen der Feinstruktur von Zellulosefasern während milder Säurehydrolyse.** (J. Polymer. Sci. **35**, 93–112, 1959.)

Veränderungen in der Angreifbarkeit der Feinstruktur der Zellulose als Folge milder Säureeinwirkung auf verschiedene Zelluloseformen wurden untersucht hinsichtlich der Änderungen in Polymerisationsgrad, Faserdichte, Faserkristallinität, Feuchtigkeitsaufnahme, Oxydationsempfindlichkeit und Adsorptionsgleichgewicht mit verschiedenen Farbstoffen. Nach den Ergebnissen verläuft die milde Säureeinwirkung bei sämtlichen untersuchten Zellulosefasern in drei verschiedenen Stufen. Zunächst erfolgt die Einwirkung schnell und führt zu einer plötzlichen Abnahme des Polymerisationsgrades von Feuchtigkeitsabnahme und Oxydationsempfindlichkeit sowie der Farbstoffadsorption, während gleichzeitig die Faserkristallinität und die Faserdichte zunehmen. In der Folge verläuft dann die Säureeinwirkung langsamer und die Eigenschaften ändern sich schwächer, doch während der Endphase der Säureeinwirkung besteht eine Tendenz zum Ausgleich aller charakteristischen physikalischen Werte der Faser. Das Ausmaß des letzteren Prozesses hängt in der Hauptsache von der Geschwindigkeit der Entfernung der hydrolysierbaren Fraktion, sowie von dem Ausmaß der Kristallisation der Zelluloseketten ab, die während der Säureeinwirkung erfolgt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Beer, M., G. B. B. M. Sutherland, K. N. Tanner u. *D. L. Wood* (Harrison M. Randall Lab. of Physics, Univ. of Michigan, Ann Arbor, Mich., USA). **Infrarotspektren und Proteinstruktur.** (Proc. Roy. Soc. A 249, 147–172, 1959.)

Im Bereiche zwischen 650 und 3700 cm^{-1} wurden Infrarotspektren von 37 Proteinen aufgenommen. Dabei wurden einige allen gemeinsame Banden aufgefunden, deren Existenz bisher unbekannt war. Ferner konnte gezeigt werden, daß einige andere Banden nur solchen Proteinen gemeinsam sind, die eine gefaltete Konfiguration besitzen, Die kritische Untersuchung der exakten Lagen der Banden in der Nähe von 1650 und 1550 cm^{-1} zeigt, daß die den Unterschied zwischen α- und β-Polypeptiden charakterisierenden Frequenzkriterien nicht uneingeschränkt auf Proteine anwendbar sind. Durch mit polarisierter Infrarotstrahlung aufgenommene Spektren konnte nachgewiesen werden, daß in Proteinen, deren Polypeptidkette geknäuelt ist (α-Konfiguration), die NH- und die CO-Bande Parallel-Dichroismus zeigen, die Amid-II-Bande (bei etwa 1540 cm^{-1}) senkrechten Dichroismus; in solchen Proteinen mit gestreckter Polypeptidkette (β-Konfiguration) zeigen diese Banden entgegengesetzten Dichroismus. Demgegenüber zeigt jedoch die Gegenbande zur Amin-II-Bande bei etwa 1240 cm^{-1} nur schwachen Dichroismus in α-Proteinen, doch deutlichen Parallel-Dichroismus in β-Proteinen. Die Spektren verschiedener deuterierter Proteine wurden ebenfalls untersucht. Mit polarisiertem Infrarot fand man, daß die Deuterierung in der Hauptsache nur im unorientierten Teil der Proteine eintritt. Die an verschiedenen Banden in Proteinen beobachtbaren Dichroismus-Verhältnisse wurden zur Charakterisierung der verschiedenen Polypeptidkettenkonfigurationen in Proteinen herangezogen. In einigen Fällen ergab sich ziemlich gute Übereinstimmung mit solchen Modellen, die aus röntgenanalytischen Daten abgeleitet waren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Brewer, D. B. (Dept. of Pathology, Univ. Birmingham, Großbritannien). **Unterschiede in der Feinstruktur zwischen Kollagen und Reticulin aus der Beobachtung im Polarisationsmikroskop.** (J. Pathol. Bacteriol. **74**, 371–385, 1957.)

Nach den Ergebnissen von polarisationsmikroskopischen Untersuchungen besitzt Kollagen positives Vorzeichen für Form- und Strukturdoppelbrechung. Durch die Kombination saurer oder basischer Farbstoffmolekeln mit orientierten Seitenketten zeigt angefärbtes Kollagen im Gegensatz zu analog behandeltem Reticulin Dichroismus und anomale Farben. Bei Reticulin sind wahrscheinlich die Seitenketten durch eine im Kollagen fehlende Komponente blockiert, die durch ihre Anordnung senkrecht zur Faserachse auch negative Doppelbrechung bedingt. Bei gegerbten Präparaten von Kollagen und Reticulin ist die Form = positiv, die Strukturdoppelbrechung negativ, anomale Farben sind bei Anfärbung mit Eosin nicht zu beobachten, in geringem Umfange jedoch bei Verwendung von Toluidinblau. Man erklärt dies durch Reaktion der Gerbsäuremolekeln mit den Seitenketten der Proteine und ihre Anordnung senkrecht zur großen Faserachse. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Butler, J. A. V., D. J. R. Laurence, A. B. Robins u. *K. V. Shooter* (Chester Beatty Res. Inst., Fulham Road, London, S.W. 3, Großbritannien). **Vergleich der Molekulargewichte von Desoxyribonukleinsäuren, wie sie sich aus Bestimmungen der Lichtstreuung sowie aus Sedimentations- und Viskositätsmessungen ergeben.** (Proc. Roy. Soc. **A 250**, 1–21, 1959.)

Lichtstreuungs-, Sedimentations- und Viskositätsmessungen wurden an identischen gut gereinigten Lösungen einer beträchtlichen Anzahl von Desoxyribonukleinsäure-Präparaten (DNS) aus verschiedenen Quellen unter solchen Bedingungen durchgeführt, die die Extrapolierung der sich ergebenden molekularen Größen auf die Konzentration 0 gestatteten. Gleichzeitig wurden die Lösungen solcher Präparate untersucht, die mit 15 MeV-Elektronen- oder Röntgenstrahlen bestrahlt wor-

den waren. Dabei fand man, daß näherungsweise die Beziehung $S_0 \alpha [\eta]^{1/3}$ bei allen untersuchten Proben gilt, soweit diese nicht erhitzt waren. Offensichtlich besteht ein Zusammenhang zwischen dem durch Lichtstreuungsmessungen ermittelten Molekulargewicht und den Größen $[\eta]$ oder S_0. Es zeigte sich, daß die aus letzteren Größen ermittelten Molekulargewichtswerte unbestrahlter Proben nicht mit denjenigen aus der Lichtstreuung übereinstimmen, doch waren die Werte im Falle der bestrahlten Lösungen ziemlich identisch. Die Ursachen dieser Diskrepanz werden diskutiert. Die Analyse der Winkelabhängigkeit der Lichtstreuung zeigt, daß sich die Flexibilität der Knäuel bei der Bestrahlung kaum ändert, im Gegensatz zum Einfluß von Erhitzung. Die Unterschiede zwischen bestrahlter und unbestrahlter DNS lassen sich deshalb nicht auf Änderungen der Flexibilität zurückführen. Da S_0 und $[\eta]$ beide bereits bei kleinen Strahlendosen abnahmen, ist es schwierig, an eine Konstanz des Molekulargewichts zu glauben, obwohl solche nach den Ergebnissen der Lichtstreuungsmessungen zu vermuten wäre. Es wird gezeigt, daß sowohl für Stäbchen- wie auch für Knäuelform bereits bei endlichen Winkeln eine obere Grenze für die Intensität des durch eine gegebene Konzentration des Polymers gestreuten Lichtes existiert, wenn die Teilchengröße zunimmt. Für solche Teilchenformen, die zwischen Stäbchen und Knäuel liegen, ergibt sich eine obere Grenze des bei einem bestimmten Flexibilitätsgrad beobachtbaren Molekulargewichtes. Die Strahlung bewirkt in erster Linie eine Molekulargewichtsabnahme ohne deutliche Flexibilitätsänderungen, doch bereitet die Vorstellung Schwierigkeiten, daß durch einzelne Kettenspaltungen keine Änderungen der Flexibilität des Teilchens eintreten soll, aber auch die Annahme des Auftretens einer großen Anzahl von Doppelbrüchen erscheint gleichfalls wenig wahrscheinlich.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mazur, J., A. Silberberg u. *A. Katchalsky* (Weizmann Inst. of Sci., Rehovot, Israel). **Potentiometrisches Verhalten von Polyampholyten.** (J. Polymer Sci. **35**, 43–70, 1959.)

Der Einfluß der Wechselwirkung mit nächsten Nachbarn auf das potentiometrische Verhalten von Polyampholyten wird diskutiert. Dieser Effekt ist der normalen elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Kettensegmenten überlagert. Es werden jedoch nur die Wechselwirkungen zwischen entgegengesetzt geladenen nächsten Nachbarn berücksichtigt. Bei dem diskutierten Modell liegt eine Gruppe in großem Überschuß vor, während die andere nur in Form eingliedriger Sequenzen in der Kette vorhanden ist. Es wird gezeigt, daß die Wechselwirkung positiv-negativer nächster Nachbarn immer zu einer Erhöhung der Stärke der Gruppe führt, d. h., daß eine saure Gruppe stärker sauer, eine basische Gruppe stärker basisch wird. Der Effekt ist am ausgeprägtesten bei solchen Gruppen, die schon von sich aus stark sind, und in diesem Falle wird die Kurve der Protonenbindung beträchtlich verändert. Sind dagegen beide Gruppen schwach, so wird dadurch die Titrationskurve kaum beeinflußt, selbst wenn die Wechselwirkung stark ist. In diesem Falle zeigt aber die p_H-Abhängigkeit des Ionisationsgrades der in geringer Menge anwesenden Gruppe Besonderheiten. Der isoelektrische Punkt von Polyampholyten kann durch die Wechselwirkung zwischen entgegengesetzt geladenen nächsten Nachbarn stark verändert werden. So wird er von Molekeln mit einem Überschuß an basischen Gruppen erhöht, bei solchen Polyampholyten mit einem Überschuß an sauren Gruppen dagegen erniedrigt. Auch diese Verschiebungen sind ausgeprägter, wenn starke Gruppen beteiligt sind. Diese Folgerungen werden zur Analyse der an zwei verschiedenen synthetischen Polyampholyten und an einem natürlich vorkommenden Polyampholyten gewonnenen Ergebnisse herangezogen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Mohring, D. (Mediz. Poli-Klinik der Univ. Mainz). **Lichtzerstreuungsmessungen an verschiedenen Körpereiweißen.** (Ärztl. Wschr. **13**, 366–370, 1958.)

Durch Messung der Intensität des Streulichtes unter 90°, 45° und 135° (einfallender Strahl von 436 und 546 mμ) wurden (in der Regel bei 20° bis 25°) für eine Reihe von Proteinen in Lösungen nach Möglichkeit der Gewichtsmittelwert des Molekulargewichtes ($= M$) und in einem Falle auch die Molekellänge ($= l$) bestimmt. Untersucht wurden: Serumalbumin ($M = 76000$ in 0,9%iger NaCl-Lösung), Fibrinogen ($M = 371000$, bzw. 500000 in 0,9%iger NaCl-Lösung, bzw. in m/15 Phosphatpuffer von $p_H = 7{,}2$; $l = 980$ Å bei Annahme der Stäbchenform), Glutaminsäuredehydrogenase, Aldolase ($M = 136000$ in 0,1 mol. Phosphatpuffer), Milchsäuredehydrogenase ($M = 210000$ bis 250000 in 0,9%iger NaCl-Lösung enthaltendem m/15 Phosphatpuffer von p_H 7,2), die bei der vertikalelektrophoretischen Auftrennung des Serums zwischen β- und γ-Globulin liegende Fraktion ($M = 1000000$ in 0,9%iger NaCl-Lösung), Triosephosphatdehydrogenase ($M = 70000$ in Wasser, $p_H = 6{,}6$). Mittels eines Differentialrefraktometers in einigen Fällen bestimmte Werte für das Brechungsinkrement bei den Wellenlängen 436, bzw. 446, bzw. 578 mμ für 25° ± 0,01°: Glutaminsäuredehydrogenase (0,1973, 0,1914, 0,1903), Milchsäuredehydrogenase (0,188, 0,184, 0,183), die bei vertikalelektrophoretischer Auftrennung des Serums zwischen β- und γ-Globulin liegende Fraktion (0,198, 0,194, 0,193). Weitere Anwendungsmöglichkeiten der Methodik, insbesondere im Hinblick auf die Verfolgung dynamischer Vorgänge an Makromolekülen, sowie die prinzipiellen Fehlerquellen des Verfahrens werden diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Müller-Eberhard, H. J. u. *H. G. Kunkel* (Rockefeller Inst. for Med. Res., New York, N.Y., USA). **Charakterisierung von makromolekularen γ-Globulinen in der Ultrazentrifuge und ihr Kohlenhydratgehalt.** (Clin.-Chim. Acta **4**, 252–258, 1959.)

Eine Reihe von gereinigten γ-Globulinen von hohem Molekulargewicht, die man aus dem Serum von an Makroglobulinämie erkrankten Personen durch präparative Zonen-Elektrophorese auf Polyvinylchlorid isoliert hatte, wurden in der Ultrazentrifuge untersucht und auch auf ihren Kohlenhydratgehalt analysiert. Vier in die Ultrazentrifuge gebrachte Makroglobuline erwiesen sich hinsichtlich $S^0_{20,w}$ auffallend ähnlich, ebenso in Bezug auf die relative Konzentration ihrer drei hauptsächlichen konzentrationsabhängigen Komponenten. $S^0_{20,w}$ der Hauptkomponente betrug 19 S, die entsprechenden Werte für die zwei geringeren Komponenten waren etwa 29 und 38 S. Es ergaben sich Hinweise, daß die drei in der Ultrazentrifuge auftretenden Komponenten hinsichtlich ihres Kohlenhydratgehalts nicht wesentlich verschieden sind. Fünf auf ihren Gehalt an Kohlenhydraten analysierte Makroglobuline zeigten ähnliche Gehalte an Hexose, Hexosamin, Fucose und Sialinsäure. Da

sie nahezu viermal so viel an Gesamt-Kohlenhydrat enthielten wie normales 7 *S*-γ-Globulin, ähnelten sie normalem 19 *S*-γ-Globulin. In zwei Makroglobulinen wurden die individuellen neutralen Hexosen bestimmt. Es ergaben sich folgende Anteile: Fucose 15%, Galaktose 20% und Mannose 65%. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Sawada, F. (Dept. of Biophys. and Biochem., Fac. of Sci., Univ. of Tokyo, Hongo, Tokyo, Japan). **Die grundsätzlichen Voraussetzungen für Gegenstromverteilungs-Untersuchungen bei Clupein.** (Bull. chem. Soc. Japan **32**, 161–165, 1959.)

Bedingungen und geeignete Lösungsmittelsysteme wurden für die Gegenstromverteilung von Clupein-Sulfat systematisch untersucht, wobei die folgenden Ergebnisse erzielt wurden: 1. in dem Lösungsmittelsystem aus n-Butanol und verdünnter Salz-Essig- oder Pikrinsäure betrug der Verteilungskoeffizient (*K*) von Clupeinsulfat nahezu 0. 2. im System aus n-Butanol und verdünnter Dichloressig-, Trichloressig- oder Paratoluolsulfonsäure stieg der *K*-Wert mit zunehmender Säurekonzentration, wenn der Protamingehalt konstant blieb. Wurde dieser aber erhöht, so sank im System n-Butanol-p-Toluolsulfonsäure der *K*-Wert bei konstanter Konzentration der Säure. 3. alle notwendigen Bedingungen für die Gegenstromverteilung von Clupeinsulfat wurden durch folgendes System erfüllt: n-Butanol, vermischt mit einem gleichen Volumen einer wäßrigen Lösung aus Na-p-Toluolsulfonat (Konzentration 0,12 mol.) und NaCl (0,40 oder 0,48 molar).
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Carpenter, F. H. (Dept. of Biochem., Univ. of Calif., Berkeley, Cal., USA). **Säulenverteilungschromatographie von Insulin in 2-Butanol-Säure-Systemen.** (Arch. Biochem. Biophys. **78**, 539–545, 1958.)

Das Verhalten von kristallinem Rinderinsulin bei der Verteilungschromatographie zwischen den Gleichgewichtssystemen aus 2-Butanol und 0,1-n-Lösungen von Perchlor-, Salpeter-, Bromwasserstoff-, Chlorwasserstoff-, Methylsulfon-, Hydroxyäthylensulfonsäure wird beschrieben. Die Elutionskurven, die die Heterogenität der eluierten Insulinfraktionen anzeigen, wurden in einigen Lösungsmittelsystemen beobachtet. Der Grad der Wiederauflösung der Komponenten nimmt mit abnehmender der Verteilungskonstante des Insulins in den 2-Butanol-0,1-n-Säure-Systemen zu. Eine Beziehung zwischen der Verteilungskonstante der Säure im 2-Butanol-Wasser-System und der Verteilungskonstante des Insulins im 2-Butanol-0,1-n-Säure-System konnte festgestellt werden.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Chervenka, C. H. (Palo Alto, Med. Res. Foundat., Palo Alto, Cal., USA). **Beziehungen zwischen Änderungen des UV-Spektrums und der enzymatischen Aktivität des Chymotrypsins.** (Biochim. Biophys. Acta **31**, 85–95, 1959.)

Gewisse Änderungen in den UV-Absorptionsspektren von Chymotrypsinogen und Chymotrypsin wurden unter Berücksichtigung der Struktur und der enzymatischen Aktivität untersucht. Es wurde gefunden, daß die spektralen Änderungen, die bei der Aktivierung des Chymotrypsinogens zu Chymotrypsin auftreten, hauptsächlich auf die Absorption der Tyrosinreste zurückzuführen und damit den strukturellen Veränderungen nur eines begrenzten Teils des Moleküls zuzuschreiben sind. Eine spektrale Änderung tritt auch bei der Autolyse des Chymotrypsins auf. Diese Änderung ist identisch mit der durch Harnfarbstoffbehandlung sowohl von Chymotrypsinogen wie Chymotrypsin erzielten. In beiden Fällen ergeben sich die Differenzspektren aus einer Wellenlängenverschiebung der Absorption von Tryptophan und wahrscheinlich aller chromophoren Aminosäurenreste.

Eine einfache Methode zur Bestimmung des Ausmaßes der Autolyse oder der Denaturierung in Proteinlösungen wird vorgeschlagen.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

de Deken-Grenson, M. u. *R. H. de Deken* (Lab. de Physiol. animale de l'Univ. de Bruxelles und Service de Recherches du Centre d'Enseignement et de Recherches des Ind. Alim. et Chim., Bruxelles, Belgien). **Eliminierung von Substanzen, die die Bestimmung der Nukleinsäuren stören.** (Biochim. Biophys. Acta **31**, 195–207, 1959.)

Eine einfache Methode zur quantitativen Reinigung von Ribonukleotiden, die durch alkalische Hydrolyse von Ribonukleinsäure (*Schmidt-Thannhauser*-Methode) erhalten wurden, wird beschrieben. Fast alle Substanzen, die die Ultraviolett-Photometrie und die Pentose-Bestimmung (Orcinol) stören, werden dabei eliminiert.

Die beschriebene RNS-Bestimmung wurde an Pflanzen- und Tiergeweben sowie an verschiedenen Mikroorganismen getestet. Die Methode wird mit drei anderen Verfahren, der *Schneider*-Methode, der *Ogur-Rosen*-Methode und der klassischen *Schmidt-Thannhauser*-Methode, verglichen. Die Extraktion von DNS nach den drei Verfahren aus dem gleichen Gewebe wird einem kritischen Vergleich unterzogen. Bestimmungen nach der Diphenyl-Methode nach *Dische* werden den Ergebnissen der Indolreaktion (*Ceriotti*) gegenübergestellt.

Die Methoden und Ergebnisse werden diskutiert. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Gish, D. T., L. M. Ramachandran u. *W. M. Stanley* (Virus Lab., Univ. of Calif., Berkeley, Cal., USA). **Untersuchungen der Aminosäuresequenz des TMV-Proteins. I. Fraktionierung von Produkten der Trypsinhydrolyse mit Hilfe der Gegenstromverteilung.** (Arch. Biochem. Biophys. **78**, 433–450, 1958.)

Tabakmosaikvirusprotein, dessen Untereinheit ein MG von 18270 hat, wurde mit Trypsin hydrolysiert. Das bei p_H 4,0 lösliche Material wurde durch Gegenstromverteilung mit dem Lösungsmittelsystem 2-Butanol-0,1-m-Dichloressigsäure fraktioniert. Vorläufige Untersuchungen dieser Fraktionen haben gezeigt, daß neun offenbar hauptsächlich Trypsinhydrolyseprodukte, die Arginin und in einem Fall Lysin enthalten, bei dieser Fraktionierung erhalten werden. Ein Arginin-haltiges Peptid hohen Molekulargewichts fand sich in dem bei p_H 4,0 unlöslichen Anteil des Hydrolysats. Eines dieser Peptide enthielt Arginin sowohl in der Amino- wie in der Carboxylendgruppe.

Art und Anzahl der Amino- und Carboxylendgruppen als Ergebnis der Trypsineinwirkung auf das TMV-Protein wurden untersucht. Die Ergebnisse zeigen die Anwesenheit je etwa eines Mols Glutaminsäure, Asparaginsäure, Serin, Threonin, Phenylalanin, Tyrosin und Arginin und von etwa zwei Molen Glycin als Aminoendgruppen an. Fraktionierte Mengen von aminoendständigem Leucin und Valin wurden auch gefunden. Als carboxyl-

endständige Aminosäuren wurden je ein Mol Threonin und Lysin und etwas mehr als 9 Mole Arginin bestimmt. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Hjertén, S. (Inst. of Biochem., Univ. of Uppsala, Schweden). **Calciumphosphat-Chromatographie von normalem menschlichem Serum und von elektrophoretisch. isolierten Serumproteinen.** (Biochim. Biophys. Acta **31**, 216–235 1959.)

Durch Untersuchungen am Gesamtserum und an elektrophoretisch isolierten Serumproteinen konnte die Brauchbarkeit von Calciumphosphat als Adsorbens für Proteine demonstriert werden. Die Abtrennung von beispielsweise β-Lipoprotein und γ-Globulin vom Gesamtserum und von Caeruloplasmin vom α_2-Globulin kann leicht ausgeführt werden. Es gelang ein schweres α_2-Globulin durch Zerstörung einer Säule zu isolieren, wobei die Eigenschaft der Proteine, einander zu ersetzen, ausgenutzt wurde. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Jollès, P., J. Jollès u. *J. Jauregui* (Lab. de Chim. Biolog. de la Fac. des Sci., Paris, Frankreich). **Die Struktur des Lysozyms aus Hühnerei. III. Untersuchungen der Peptide des Chymotrypsinhydrolysats von hitzedenaturiertem Lysozym.** (Biochim. Biophys. Acta **31**, 96–99, 1959.)

Die Chymotrypsinhydrolyse von hitzedenaturiertem Lysozym aus dem Hühnerei setzt 17 Peptide in Freiheit, die durch Chromatographie an Dowex 50X2 getrennt und in reiner Form isoliert werden konnten. Ihre Struktur wurde untersucht. Die Mehrzahl von ihnen besitzt als carboxylendständigen Rest eine aromatische Aminosäure. Aus den Ergebnissen geht hervor, daß die Zahl der Aminosäuren, die im Innern der Peptide, die alle von Lysozym verschieden sind, sitzen, bis auf 105 ansteigt. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Nakahara, A. u. *J. H. Wang* (Sterling Chem. Lab., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Hämoglobinuntersuchungen. III. Der Einfluß von Pyridin auf die Kombination von Häm mit Kohlenmonoxyd.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6526–6528, 1958.)

Das chemische Gleichgewicht zwischen Häm und Kohlenmonoxyd in Gegenwart von Pyridin wurde untersucht. Es wird gezeigt, daß kleine Mengen zugesetzten Pyridins die Affinität der Hämlösung für Kohlenmonoxyd erheblich steigern. Diese Erscheinung steht im Einklang mit der Ligandenfeldtheorie der Metallkomplexe.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Tietz, A. u. *S. Ochoa* (Dept. of Biochem., New York Univ., Coll. of Med., New York, N.Y., USA). **„Fluorokinase" und Brenztraubensäurekinase.** (Arch of Biochem. Biophys. **78**, 477–493, 1958.)

Das Enzym, das die CO_2-abhängige Phosphorylierung von Fluorid durch Adenosintriphosphat zu Monofluorophosphat katalysiert, wurde aus Kaninchenmuskelextrakten in kristalliner Form isoliert und seine Aktivität als die der „Fluorokinase" bezeichnet. Es wurde gefunden, daß das Ferment eine beträchtliche Brenztraubensäurekinase-Aktivität besitzt. Verschiedene Beobachtungen, wie a) die Konstanz des Aktivitätsverhältnisses von Brenztraubensäure- und „Fluorokinase" während der Reinigung und bei wiederholtem Umkristallisieren, b) ein ähnliches Verhältnis der Aktivitäten von nach verschiedenen Methoden dargestellten Enzympräparaten, c) die Erfordernis von Kaliumionen und die gleiche weite Nukleotidspezifität der beiden Aktivitäten und d) die Inhibierung der Fluorophosphatbildung durch Phosphophenolbrenztraubensäure und Brenztraubensäure deuten darauf hin, daß sowohl die Brenztraubensäurekinase- als auch die „Fluorokinase"-Reaktionen durch das gleiche Protein katalysiert werden. Ein möglicher Mechanismus für die essentiell irreversible „Fluorokinase"-Reaktion wird diskutiert.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Warner, R. C. (Dept. of Biochem., New York Univ. Coll. of Med., New York, N.Y., USA). **Physikalische Eigenschaften kristalliner „Fluorokinase".** (Arch. Biochem. Biophys. **78**, 494–496, 1958.)

Die physikalischen Eigenschaften des kristallinen Enzyms „Fluorokinase" wurden durch Sedimentations-, Diffusions- und elektrophoretische Untersuchungen festgestellt. Das aus den Sedimentations- und Diffusionsmessungen abgeleitete Molekulargewicht beträgt 237000. Aus den bei verschiedenen p_H-Werten und in verschiedenen Puffersystemen durchgeführten elektrophoretischen Untersuchungen ergab sich eine Inhomogenität der Substanz, deren Hauptkomponente einen isoelektrischen Punkt bei p_H 6,6 besitzt.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Friedman, R. C. u. *B. Vennesland* (Dept. of Biochem., Univ. of Chicago, Chicago, Ill., USA). **Reinigung und Eigenschaften der Dihydroorot-Dehydrogenase.** (J. Biol. Chem. **233**, 1398–1406, 1958.)

In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, das Ferment so weit zu reinigen, daß die Flavoproteinnatur des Ferments gezeigt werden kann. Die Flavinanalyse ergab, daß ungefähr gleiche Mengen an Riboflavinmonophosphat und an Flavinadenindinukleotid im Molekül vorliegen. Das Enzym katalysiert die Reduktion von Orotaten und 5-Fluororotat durch Diphosphopyridinnukleotid. Ferner beschleunigt es die Oxydation von Dihydroorotat durch Diphosphopyridinnukleotid oder seines Acetylpyridinanalogons sowie die Oxydation von Dihydroorotat und reduziertem Diphosphopyridin durch O_2 und Methylenblau. Alle Fermentreaktionen können durch p-Chloromercuribenzoat gehemmt werden. Diejenigen Reaktionen, an denen Orotat oder Dihydro-Orotate beteiligt sind, laufen nur bei Anwesenheit von Cystein mit merklicher Geschwindigkeit ab. Alle anderen Reaktionen werden durch Cysteinzusätze nicht beeinflußt.
W. Stamm (Basel)

Horowitz, J., A. Lombard u. *E. Chargaff* (Cell chem. Lab., Dept. of Biochem., Coll. of Physicians and Surgeons, Columbia Univ., New York, N. Y., USA). **Über die Stabilität einer bakteriellen Ribonukleinsäure.** (J. Biol. Chem. **233**, 1517–1522, 1958.)

Wird die Proteinsynthese bei Escherichia coli durch Chloramphenicol gehemmt, so läuft die Nukleinsäuresynthese noch eine bestimmte Zeit weiter. Die Autoren befassen sich nun mit den Eigenschaften der unter solchen Bedingungen synthetisierten Nukleinsäuren. Frühere Untersuchungen in dieser Richtung ergaben, daß die unter normalen Bedingungen von Escherichia coli produzierte Nukleinsäure die gleiche Zusammensetzung aufweist wie diejenige unter Chloramphenicoleinfluß.

In der vorliegenden Arbeit wird nun von den Autoren gezeigt, daß die unter Chloramphenicol

synthetisierte Nukleinsäure sehr instabil ist und sich leicht in diffusible Produkte aufspaltet. Dieser Zerfall geschieht sowohl in Gegenwart des Antibioticums als auch nach seiner Entfernung. Die relative Instabilität ist eine Funktion der Zeit, in der die Nukleinsäure unter dem Chloramphenicoleinfluß produziert wurde. *W. Stamm* (Basel)

Kimmel, J. R., H. Markowitz u. *D. M. Brown* (Lab. for Studies of Hereditary and Metabolic Disorders a. the Dept. of Biol. Chem., Univ. of Utah, College of Med., Salt Lake City, Uh., USA). **Einige chemische und physikalische Eigenschaften von Erythrocuprein.** (J. Biol. Chem. **234**, 46–50, 1959.)

In einer früheren Arbeit wurden Angaben über Kupfergehalt, Temperatur- und p_H-Stabilität, Absorptionsspektrum und immunologische Eigenschaften gemacht. Um weitere Untersuchungen am Erythrocuprein durchführen zu können, müssen jedoch größere Ausgangsmengen vorhanden sein, als sie bisher dargestellt werden konnten. Zu diesem Zweck wurde eine ionophoretische Methode entwickelt, die in dieser Arbeit beschrieben wird. – Im Verlauf weiterer Analysen am Erythrocuprein wurden gefunden: ein N-Gehalt von 16,53% und ein S-Gehalt von 1,05%; Phosphor konnte nicht nachgewiesen werden. Weiter wurde die Aminosäurenzusammensetzung bestimmt. Die dabei hervortretenden Besonderheiten sind das Fehlen von Methionin, der niedrige Tyrosingehalt und die Anwesenheit von Hexose, Hexosamin und Sialsäure. In der Ultrazentrifuge erwies sich das Erythrocuprein als monodispers. Aus Sedimentations-Diffusionsmessungen wurde ein Molekulargewicht von 28000 ± 2000 errechnet. *W. Stamm* (Basel)

Loring, H. S., S. Al-Rawi u. *Y. Fujimoto* (Dept. of Chem., Stanford Univ., Stanford, Cal., USA). **Über den Eisengehalt des Tabak-Mosaik-Virus und einige Eigenschaften seiner infektiösen Nukleinsäure.** (J. Biol. Chem. **233**, 1415–1420, 1958.)

Der Eisengehalt des gereinigten Tabak-Mosaik-Virus beträgt 1,5 mg/100 g. Der Eisengehalt zweier infektiöser Nukleatpräparationen – dargestellt mit Natriumdodecylsulfat bzw. durch Phenolbehandlung – beträgt 1–2 mg bzw. 8 mg pro 100 g. Im Gegensatz hierzu besitzt die Virusnukleinsäure einen Eisengehalt von 10–60 mg/100 g. –

Die UV-Spektren und spezifische Infektiosität beider Nukleatpräparationen werden beschrieben. Zwischen den beiden Präparationen zeigten sich gewisse Unterschiede in den Spektren, und es konnte festgestellt werden, daß das Natriumdodecylsulfat-Nukleat viel infektiöser ist als die mit Phenol dargestellten Nukleate. – Von den beiden hier beschriebenen Nukleat-Typen konnten durch Ultrazentrifugierung verschiedene Fraktionen gewonnen werden, die sich von dem Ausgangsmaterial durch unterschiedliche Absorption und Infektiosität auszeichnen. *W. Stamm* (Basel)

Luck, J. M., P. S. Rasmussen, K. Satake u. *A. H. Tsvetikov* (Dept. of Chem., Stanford Univ., Stanford, Cal., USA). **Weitere Untersuchungen über die Fraktionierung von Kalbsthymus-Histonen.** (J. Biol. Chem. **233**, 1407–1414, 1958.)

In der vorliegenden Arbeit berichten die Autoren über Beobachtungen, die sie bei der chromatographischen Auftrennung von Histonen gewonnen haben. Das frisch präparierte Kalbsthymus-Histon wurde an Amberlite IRC 50 adsorbiert und dann durch Elution mittels geeigneten Konzentrationsgradienten an Guanidinchlorid bei p_H 6,8 aufgetrennt. Dabei wurden vier Fraktionen gewonnen. Von zwei Fraktionen wurde eine Gesamtanalyse der Aminosäuren und eine Bestimmung der N-bzw. C-endständigen Aminosäuren durchgeführt. Die diesbezüglichen Daten entnehme man der tabellarischen Übersicht des Originals. Zum Schluß wird das Problem der Homogenität der einzelnen Fraktionen diskutiert. *W. Stamm* (Basel)

Olson, J. A. (Dept. of Biochem., College of Med., Univ. of Florida, Gainsville, Fa., USA). **Über Reinigung und Eigenschaften der Isocitrat-Lyase.** (J. Biol. Chem. **234**, 5–10, 1959.)

Die Isocitrat-Lyase katalysiert die reversible Spaltung von L_s-Isocitrat zu Glyoxalat und Succinat. Sie wurde in verschiedenen Mikroorganismen gefunden. In der vorliegenden Arbeit wird die Identifizierung des Enzyms in Rohextrakten von Penicillium chrysogenum Q 176 und anderen Mikroorganismen beschrieben, sowie eine Partialreinigung des Enzyms aus Bäckerhefe angegeben. Das gereinigte Enzym greift nur die L_s-Isozitronensäure an. Es benötigt zur vollen Aktivität Magnesium und Cystein. Als Hemmer wirken Kupfer in niedrigen Konzentrationen, Kadmium, Zink, p-Chlormercuribenzoat und o-Jodosobenzoat. Zum Schluß wird die biologische Funktion des Enzyms diskutiert. *W. Stamm* (Basel)

Moore, W. R. u. *A. M. Brown* (Bradford Inst. of Technol., Bradford, Yorks., Großbritannien). **Das Viskosität-Temperatur-Verhältnis in verdünnten Lösungen der von Zellulose abgeleiteten Verbindungen. I. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Äthylzellulose-Lösungen.** (J. Colloid Sci. **14**, 1–12, 1959.)

Die Viskosität der Lösungen von Äthylzellulose wurde in verschiedenen Konzentrationen mittels eines Kapillar-Viskosimeters bei Temperaturen von 25° bis 60°C bestimmt. Sechs Fraktionen mit Molekulargewichten von 40000 bis 140000 wurden untersucht. Als Lösungsmittel dienten Äthylmethyl-keton, Äthylacetat, Butylacetat, Benzol, Chloroform und Nitroäthan. Es konnte gezeigt werden, daß in allen Fällen zwischen $1/T$ und $\log \eta$ eine lineare Beziehung besteht, so daß die scheinbare Aktivierungsenergie Q und die Konstante A in der Gleichung $\eta = Ae^{Q/RT}$ berechnet werden konnten. Q hängt linear von der Konzentration c und dem Molekulargewicht M ab, während zwischen der Konstanten A und den Größen M und c eine exponentielle Beziehung besteht. Für beide Fälle sind die entsprechenden Gleichungen abgeleitet und die Daten für alle untersuchten Lösungsmittel und Fraktionen tabellarisch dargestellt worden. *E. Matijević* (Potsdam, N.Y., USA)

Jirgensons, B. (Anderson Hospt. and Tumor Inst., Dept. of Biochem., Houston, Tex., USA). **Optische Drehung und Viskosität nativer und denaturierter Proteine. XII. Unterschiede zwischen Menschen- und Rinderalbumin.** (Arch. Biochem. Biophys. **78**, 227–234, 1958.)

Bei der Untersuchung der spezifischen Rotation in Abhängigkeit vom p_H-Wert mit intensivem ultravioletten Licht waren bemerkenswerte Unterschiede zwischen den Rotationswerten des Menschen- und Rinderalbumins festzustellen. Beide Proteine weisen Lävorotation auf; doch während die spezifische Rotation im p_H-Bereich 3,0–7,0 für

menschliches Albumin praktisch konstant blieb, trat beim Rinderalbumin in der Nähe des p_H-Werts 3,5 ein Maximum auf. Messungen der Viskositätszahl in diesem p_H-Gebiet ergaben für menschliches Albumin höhere Werte.

Die Tendenz nach positiveren Rotationswerten hin, wie sie beim Rinderalbumin offensichtlich ist, wird mit strukturellen Veränderungen im Protein gedeutet, der entgegengesetzte Effekt, mehr ausgeprägt beim Menschenalbumin, soll auf eine Expansion der Makromoleküle zurückzuführen sein.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

Jirgensons, B. (Anderson Hospt. and Tumor Inst., Dept. of Biochem., Houston, Tex., USA). **Die Abhängigkeit der optischen Rotationsdispersion kugelförmiger Proteine von Ionisierung und Denaturierung.** (Arch. Biochem. Biophys. **78**, 235–244, 1958.)

Für eine Reihe von Proteinen, darunter menschliches Albumin, Rinder-Mercapto-Serum-Albumin, β- und γ-Globulin, Ovalbumin, Chymotrypsinogen, und Pepsin wurden Rotationsdispersionsmessungen durchgeführt und gefunden, daß die *Drude*gleichung auf alle nativen und denaturierten Proteine mit gutem Erfolg anwendbar ist. Die Dispersionskonstanten der meisten Proteine wurden ermittelt, die Abhängigkeit der Konstanten vom p_H-Wert festgestellt und Denaturierungsversuche durch Hitze, Säure, Alkali, Guanidin und Dioctylsulfosuccinat studiert. Beim Rennin, γ-Globulin und *Bence-Jones*-Protein erhöhte sich nach der Denaturierung die Dispersionskonstante.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

Ogston, A. G. (Dept. of Biochem. Univ. of Oxford, Großbritannien). **Charakterisierung von aus Waldböden isolierten Polysacchariden. Addendum: Sedimentation in der Ultrazentrifuge.** (Biochem. J. **70**, 598–599, 1958.)

Die Sedimentation einer von *Bernier* isolierten Polysaccharidfraktion wurde mit Hilfe einer *Svedberg*schen Ölturbinen-Ultrazentrifuge untersucht. Die breite Grenzschicht und die unsymmetrisch verlaufende Konzentrationsverteilung in dieser zeigten beträchtliche Polydispersität an. Die Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentationskonstante wurde bestimmt; für die Konzentration 0 wurde durch Extrapolation ein Wert von $2{,}92 \cdot 10^{-13}$ gefunden, das Molgewicht wurde zu $130 \cdot 10^3$ und das Achsenverhältnis zu 80 berechnet; die Gestalt der Partikel dürfte ein langes, steifes, wenig solvatisiertes Stäbchen sein. Es wurde nicht versucht, den Grad der Polydispersität zu bestimmen.

G. Rümmler (Frankfurt a. M.)

Pantlitschko, M. u. *E. Gründig* (Inst. med. Chem., Univ. Wien, Österr.). **Über die Aminosäurenzusammensetzung von trypsinresistenten Phosphopeptonen aus β-Casein.** (Mh. Chem. **89**, 489–496, 1958.)

Es wird die Darstellung des Ba-Salzes eines durch erschöpfende tryptische Verdauung aus reinem β-Casein erhaltenen Phosphopeptons beschrieben. Die Aminosäureanalyse ergab: $Asp_3Thr_1Ser_3Glu_8Val_1Leu_1Ileu_1Ala_1Meth_1$. Außerdem sind 3 Moleküle H_3PO_4 gebunden, deren Hydrolysenkonstante zu $0{,}82 \cdot 10^{-3}$ bestimmt wurde. Es konnte ferner nachgewiesen werden, daß pro Molekül Pepton 1 Atom Fe in komplex gebundener Form vorliegt. Das Molekulargewicht wurde zu 3130 berechnet.

G. Rümmler (Frankfurt a. M.)

Lapresle, C. u. *P. Slizewicz* (Serv. de Chim. microbienne et Serv. des Virus, Inst. Pasteur Paris, Frankreich). **Über den Abbau von Menschen-Serumalbumin durch einen Extrakt aus Kaninchenmilz. VI. Analyse des Albuminabbaus durch Ultrazentrifugierung.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **40**, 1085 bis 1091, 1958.)

Die Proteolyse von Menschen-Serumalbumin durch einen Extrakt aus Kaninchenmilz hat die Bildung einer Reihe von Abbauprodukten abnehmenden Molekulargewichts zur Folge; der Abbau wurde bei p_H 3,5 und 45°C vorgenommen. Weiterhin beobachtet man eine Aggregation von Molekülen, die nach der Einwirkung der Ferments teilweise irreversibel ist. Durch Ultrazentrifugierung wurde außer dem Nachweis dreier Fraktionen während der fermentativen Spaltung gezeigt, daß maximal nur etwa 5% des Serumalbumins nicht abgebaut wurden.

G. Rümmler (Frankfurt a. M.)

Bernier, B. (Dept. of Forestry, Univ. of Oxford, Großbritannien). **Charakterisierung von aus Waldböden isolierten Polysacchariden.** (Biochem. J. **70**, 590–598, 1958.)

Aus Waldböden verschiedener Herkunft wurden Polysaccharide mit *m*/15 Phosphatpuffer extrahiert und dann gereinigt. Versuche zur Fraktionierung durch Papierelektrophorese und durch Fällung mit Äthanol bzw. Fraktionierung der Acetylderivate durch Fällung aus Chloroformlösung mit Leichtbenzin verliefen unvollständig. Die Heterogenität wurde auch durch die elektrophoretischen Untersuchungen bestätigt, wobei gezeigt wurde, daß das Material zumindest aus drei Komponenten bestand. Aus viskosimetrischen Messungen ging hervor, daß sich die Molekulargewichte zwischen $10 \cdot 10^3$ und $124 \cdot 10^3$ bewegten. Durch Hydrolyse und Papierchromatographie wurde gezeigt, daß es sich bei allen isolierten Stoffen um zusammengesetzte Heteropolysaccharide handelt, die mit Ausnahme eines Präparats, das keine Arabinose, und zweier, die keine Fucose enthielten, aus folgenden Zuckern bestehen: Galactose, Glucuronsäure, Glucose, Mannose, Arabinose, Xylose, Fucose und Rhamnose.

G. Rümmler (Frankfurt a. M.)

Gross, J., B. Dumsha u. *N. Glazer* (Dept. of Med., Havard Med. School and Med. Serv. of the Massachusetts Gen. Hospital, Boston, Mass., USA). **Vergleichende Biochemie der Kollagene. Einige Aminosäuren und Kohlehydrate.** (Biochem. Biophys. Acta **30**, 293–297, 1958.)

Kollagene verschiedener Herkunft (Säugetiere, Fische, Echinodermen, Coelenteraten und Porifera), die teils nativ vorlagen, teils mit $Ca(OH)_2$ behandelt worden waren, wurden nach der Hydrolyse mit 6-*n*-HCl auf ihre Aminosäuren- und Kohlehydratzusammensetzung untersucht. Es werden quantitative Angaben über den Gehalt an Hydroxyprolin, Prolin, Glycin, Tyrosin sowie über den Gehalt an Aminozuckern, Hexosen und Pentosen gemacht. Die durch Papierchromatographie identifizierten Zucker werden mitgeteilt.

G. Rümmler (Frankfurt a. M.)

Smith, E. L. (Lab. for Study of Hereditary and Metabolic Disorders u. Dept. of Biol. Chem., Univ. of Utah, College of Med., Salt Lake City, Uh., USA). **Aktive Zentren des Papains und covalente, energiereiche Bindungen der Proteine.** (Biol. Chem. **233**, 1392–1397, 1958.)

Die vorliegende Arbeit bringt eine kritische Auseinandersetzung mit der bisherigen Anschau-

ung über das Aktivitätszentrum des Papains. Dabei konnte der Autor zeigen, daß die frühere Annahme über die Anwesenheit einer freien Thiolgruppe im aktiven Zentrum nicht in Übereinstimmung mit den thermodynamischen, kinetischen und chemischen Eigenschaften zu bringen ist. Es wird aufgezeigt, daß die reaktive Gruppe einen Thiolester besitzt, der durch die Faltungsenergie der Proteine gebildet und zusammengehalten wird. Mehrere Angaben deuten darauf hin, daß Thiolester, Acylimidazolyl- und Acylphenolbindungen in dem Enzym als aktive Zentren vorhanden sind. Solche covalenten Bindungen sollen auch an der Aufrechterhaltung der dreidimensionalen Proteinstruktur beteiligt sein. *W. Stamm* (Basel)

Crestfield, A. M. u. *F. W. Allen* (Dept. of Physiolog. Chem., Univ. of California School of Med., Berkeley, Cal., USA). **Endgruppenkomponenten von Ribonukleinsäuren.** (Arch. Biochem. Biophys. **78**, 334–337, 1958.)

Die Nukleoside Adenosin, Cytidin, Uridin, Guanosin und das dem fünften Nukleotid von *Davis* und *Allen* entsprechende, sowie die Dinukleosid-Monophosphate Adenylyl-3′(2′)-5′-uridin und Adenylyl-3′(2′)-5′-cytidin werden in Ribonukleasehydrolysaten der Heferibonukleinsäuren von *Crestfield, Smith* und *Allen* gefunden. Adenosin-2′,3′-phosphat und Guanosin-2′,3′-phosphat sind ebenfalls vorhanden. Diese 9 Substanzen treten an den Enden verschiedener Nukleinsäurepräparate auf, wo jede an ihrer 5′-Position durch das 3′-Phosphat eines Pyrimidinnukleotidrestes verestert wird. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Edelhoch, H. u. *R. Lippoldt* (Nat. Inst. of Arthritis and Metabolic Diseases, Nat. Inst. of Health, Public Health Service, Bethesda, Md., USA). **Die optischen Drehungseigenschaften von Bakterien-γ-Poly-D-glutamat.** (Biochim. Biophys. Acta **30**, 657–658, 1958.)

Um einen Vergleich der Verhaltensweise von α- und γ-verknüpften Polyaminosäuren anstellen zu können, wurden die optischen Drehungseigenschaften eines γ-verknüpften Polypeptids untersucht. Das Drehungsverhalten von durch Bakterien gebildetem γ-Poly-D-glutaminat unterscheidet sich stark von dem Verhalten nativer oder denaturierter Proteine, die bei Ionisation nur geringe Drehungsänderung zeigen. Es wird angenommen, daß diese Erscheinung auf die im Vergleich zu α-Polypeptiden größere Nähe der Carboxylgruppe zum asymmetrischen C-Atom zurückzuführen ist. Es wird abschließend darauf hingewiesen, daß man die Änderungen der optischen Drehung von α-Polypeptiden nur bedingt mit dem Prozentsatz an α-Helices im Protein in Beziehung setzen darf.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Aldrich, F. L., jr. u. *A. K. Balls* (Dept. of Biochem., Purdue Univ., Lafayette, Ind., USA). **Die Reversibilität der Inaktivierung des Chymotrypsins.** (J. Biol. Chem. **233**, 1355–1358, 1958.)

Der optimale p_H-Wert für die Rückkehr der Aktivität in Chymotrypsinlösungen, die drei Minuten gekocht wurden, liegt bei etwa 3,2, dem gleichen p_H-Wert, der die größte Stabilität des Enzyms in Lösung gewährleistet. Bei Abwesenheit von Salzen spielt die Aggregation denaturierter Chymotrypsinmoleküle die wesentliche Rolle für das Nichteintreten der Reaktivierung. Die Anwesenheit von bestimmten Salzen in Konzentrationen bis hinunter zu 0,01 m verhindert die Rückkehr der Aktivität in Systemen, in denen sonst fast völlige Reaktivierung eintritt. Zweifach geladene Anionen, besonders Sulfat, scheinen für die Hinderung verantwortlich zu sein.

Durch Zusatz von Sulfat wurde auch die Reaktivierung des in 8 m Harnstoff gelösten Enzyms gehemmt. Durch Herausdialysieren des Harnstoffs aus einer anderen Chymotrypsin-Harnstofflösung wurde ein Proteinmaterial erhalten, das nur noch in saurer Lösung, nicht mehr in Wasser löslich war, dessen esterolytische Aktivität jedoch kaum vermindert war. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Brand, B. P. u. *P. Johnson* (Dept. of Colloid Sci., Univ., Cambridge, Großbritannien). **Eine physikalisch-chemische Untersuchung des Proteins Legumin.** (Trans. Far. Soc. **54**, 1911–1921, 1958.)

Eine neuerliche Untersuchung der Proteine der grünen Erbse hat die früheren Ergebnisse *Osbornes* und *Danielsons* weitgehend bestätigt. Das Hauptprotein Legumin besitzt ein Molekulargewicht von 410000 und ist ein gut definiertes stabiles Material, bei dem keine reversiblen Dissoziationsreaktionen beobachtet werden konnten, während die irreversible Zerstörung des Moleküls bei p_H-Werten oberhalb von 10 nachgewiesen wurde. Besondere reproduzierbare elektrophoretische Effekte sind wahrscheinlich eher auf das Auftreten konvektioneller Störungen als auf elektrophoretische Heterogenität zurückzuführen. Eine beträchtliche Abnahme der korrigierten Sedimentationskonstanten mit steigender Ionenstärke wird teils der entsprechenden Änderung des partiellen spezifischen Volumens, teils der Inadäquatheit des gewöhnlichen Korrekturverfahrens zugeschrieben. Die Annahme vernünftiger Hydratationswerte führt zu einer größeren Konstanz der korrigierten „Konstanten". *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Cooper, D. R. u. *P. Johnson* (Dept. of Colloid Sci., Univ., Cambridge, Großbritannien). **Die löslichen Proteine der Rinderhaut. II. Extraktion durch wäßrige Natriumphosphatlösung und halbgesättigte Kalklösung.** (Biochem. Biophys. Acta **30**, 590–597, 1958.)

Frische Rinderhaut wurde mit $n/15$ Natriumphosphatlösung und mit halbgesättigter Kalklösung behandelt. Die Hauptmenge des extrahierten Stickstoffs geht bei der Dialyse verloren. Der Stickstoffgehalt des nicht dialysierbaren phosphatextrahierten Materials ist bedeutend niedriger als der entsprechender salzartiger Extrakte, woraus hervorgeht, daß im ersteren nichtproteinartige Bestandteile vorhanden sind, Die extrahierte Substanz enthält wenig oder gar kein Kollagen, zeigt aber im elektrophoretischen Verhalten Ähnlichkeit mit dem Serum. Es sind jedoch zusätzliche Komponenten, von denen einige wahrscheinlich Hyaluronsäure enthalten, in dem Phosphatextrakt und noch mehr im Kalkextrakt vorhanden. Die in allen Extrakten auftretende Hauptkomponente ist elektrophoretisch nicht von Rinderserumalbumin zu unterscheiden, sedimentiert jedoch langsamer, wahrscheinlich auf Grund von Wechselwirkungen mit ungeladenem, nichtproteinartigem Material geringer Dichte. Andere Komponenten lassen sich elektrophoretisch und in ihren Sedimentationseigenschaften mit den Globulinen vergleichen, durch das Auftreten proteinfremden Materials ist aber auch hier keine exakte Übereinstimmung gegeben. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Kerr, M. F. u. *C. Godin* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Univ., Ottawa, Ontario, Canada). **N- und C-Endgruppen von Haarkeratinen.** (Canad. J. Chem. **37**, 11–12, 1959.)

Für Menschen- und Pferdehaar sowie für partiell reduziertes Haar wurden die N- und C-Endgruppen bestimmt. Asparaginsäure, Glutaminsäure, Glykokoll, Serin, Threonin, Alanin und Valin konnten als N-Endgruppen identifiziert werden. Asparaginsäure, Glutaminsäure, Glykokoll, Serin, Threonin und Alanin wurden als C-Endgruppen nachgewiesen. Damit ergaben sich die gleichen N- und C-Aminosäurenendgruppen, wie sie für Wolle und Federkeratin bekannt sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Allen, G., G. Gee, H. A. Lanceley u. *D. Mangaraj* (Dept. of Chem., Univ. Manchester, Großbritannien). **Zwischenmolekulare Kräfte und Kettenflexibilität in linearen Polymeren,** (J. Polymer Sci. **34**, 349–354, 1959.)

Die Stärke zwischenmolekularer Kräfte in einer Flüssigkeit läßt sich durch den inneren Druck messen, den man am einfachsten aus dem Koeffizienten $(\partial p/\partial t)_v$ erhält. Die Ergebnisse einer Untersuchung an flüssigem Polyisobuten im Temperaturbereich zwischen — 20,9° und 38,9° werden angegeben. ($P_i = 76 - 71{,}7$ cal/ml). Aus dem Vergleich des Aktivierungsvolumens für das viskose Fließen ΔV mit dem Molvolumen V_m läßt sich die Flexibilität abschätzen. ΔV wird aus Messungen des Druckkoeffizienten der Viskosität erhalten und beträgt für Polyisobuten von $V_m = 500$ bei niedrigen Temperaturen ca. 100 ml pro Mol. Oberhalb 20° beginnt ΔV sehr rasch zu fallen; dies schreibt man dem Einsetzen von Flexibilität der Ketten zu, die ein Fließen der Segmente erlaubt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Elliott, A. u. *B. R. Malcolm* (Courtaulds Ltd., Maidenhead, Berks., Großbritannien). **Kettenanordnung und Windungssinn der α-Helix in Poly-L-Alanin-Fasern.** (Proc. Roy. Soc. **A 249**, 30–41, 1959.)

Röntgendiagramme von Poly-L-Alanin-Fasern wurden mit optischen Beugungsdiagrammen von α-Helices verglichen. Sind die Bindungslängen und die Winkel nicht stark verschieden von denen in einfachen Verbindungen, dann ergibt sich gute Übereinstimmung mit rechts-gewundenen (jedoch nicht mit links-gewundenen) Helices. Es muß angenommen werden, daß die Richtung der Peptidsequenzen der Ketten in den Kristalliten willkürlich ist. Solche Helices, die eine große Sequenzperiode der Aminosäurenreste besitzen, nehmen offensichtlich einen solchen Packungszustand ein, der eine begrenzte Sequenz liefert, etwa 4,5 Å Zwischenraum, worin Verschiebungen durch sterische Effekte zu erwarten sind. Es wird gezeigt, daß auf diese Weise der bei 4,4 Å beobachtbare Meridian-Reflex entstehen kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Guzmán, G. M. u. *M. G. Fatou* (Seccion de Fisicoquimica Macromolecular. Departamento de Plástico, Inst. de Quimica „Alonso Barba", Madrid, Spanien). **Rheologie von Polystyrol in verdünnten Lösungen. I. Einfluß der Fließeigenschaften auf die Grenzviskosität.** (An. Soc. Esp. Fis. Quim. **B 55**, 31–52, 1959.)

Das Fließverhalten einer in Emulsion hergestellten Polystyrolprobe wurde unter Verwendung von Chloroform und Benzol als Lösungsmittel in einem Kapillarviskosimeter untersucht. Das auf osmotischem Wege bestimmte Molekulargewicht der Probe betrug $1{,}80 \times 10^6$. Die Beziehung zwischen Viskositätszahl und Schergeschwindigkeit wurde auf verschiedenen Wegen untersucht, wobei zunächst verschiedene Korrekturfaktoren zur Berücksichtigung des Fließens durch Kapillaren eingeführt wurden und man anschließend das nicht-*Newton*sche Verhalten prüfte, auf dem Wege über die dann noch feststellbare Abhängigkeit zwischen scheinbarer Viskosität und einem Scher-Parameter. Die nach Anwendung verschiedener Korrekturfaktoren für den Schereinfluß ermittelten Viskositätszahlen zeigen beträchtliche Dispersion. Dabei ergab sich, daß die Anwendung zweier verschiedener Funktionstypen, die von *Hermans* bzw. den Autoren abgeleitet waren, zu übereinstimmenden Ergebnissen führte. Sämtliche Ergebnisse werden mit dem Wert für die wahre Viskositätszahl verglichen, die sich ergab durch Messung in einem Bereiche mit Scherung 0 unter Verwendung eines Spezialviskosimeters, das für Scherspannungen bis herab zu 0,3 bis 0,4 dyn/cm² brauchbar war. Die aus den Fließdiagrammen ermittelten Werte liegen um etwa 60% höher als die auf anderen Wegen gefundenen, die von der scheinbaren Viskosität ausgingen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Isemura, T. u. *T. Yamashita* (Inst. of Sci. and Industr. Res., Osaka Univ., Sakai, Osaka u. Inst. for Protein Res. Osaka Univ., Tosabori, Nishi-ku, Osaka, Japan). **Oberflächenchemie synthetischer Proteinanalogen. VII. Polytyrosin und verwandte Polypeptide.** (Bull. chem. Soc. Japan. **32**, 1–6, 1959.)

Mit dem Ziele der Aufklärung des Einflusses von Wasserstoffbindung auf Tyrosyl-OH-Gruppen wurden die Eigenschaften monomolekularer Schichten aus synthetischen Polypeptiden mit phenolischen OH-Gruppen in den Seitenketten untersucht, wie z. B. von Poly-L-Tyrosin und Poly-DL-Tyrosin. Weiter wurden Vergleichsuntersuchungen an Poly-o-Benzyl-DL-Tyrosin und Poly-DL-phenylalanin durchgeführt. An der Grenzfläche Luft/Wasser nehmen Poly-L-Tyrosin und Poly-DL-Tyrosin wesentlich weniger Platz ein als jeder andere Polypeptidfilm, auch zeigen sie sehr kleine Oberflächenmomente, wenn sie aus einer Lösung in einem Gemisch aus Pyridin und Isopropylalkohol ausgebreitet werden. Diese Polypeptide lassen sich nämlich nicht in eine gestreckte monomolekulare Schicht bringen, sondern liegen im Film stets im geknäuelten Zustand vor, was das Vorliegen von Wasserstoffbindungen zwischen phenolischen OH- und CO- oder NH-Gruppen in der Hauptkette vermuten läßt. Auf einem alkalischen Substrat nimmt der Film dagegen eine wesentlich größere Fläche ein, da die Wasserstoffgruppen durch die Ionisierung der phenolischen OH-Gruppe gelöst werden. Auch an Petroläther/Wasser-Grenzflächen ist der Film ebenfalls gestreckt, da hier die *van der Waals*schen Kräfte zur Auswirkung kommen. Das Grenzflächenmoment ändert sein Vorzeichen je nachdem, ob die wäßrige Phase sauer oder alkalisch ist. Dies läßt vermuten, daß p-Oxybenzyl-Gruppen an der Grenzfläche Öl/saure Lösung in der Ölphase vorliegen, dagegen in der wäßrigen Phase an der Grenzfläche Öl/alkalische Lösung. Poly-L-Tyrosin nimmt wahrscheinlich eine ähnliche Konfiguration wie Poly-DL-phenylalanin an, wenn es aus einer Lö-

sung in Dichloressigsäure ausgebreitet wird, da dieses Lösungsmittel in starkem Maße Wasserstoffgruppenbindungen löst. Poly-o-benzyl-DL-Tyrosin ergibt eine monomolekulare Schicht, die stärker kondensiert ist als die von Poly-DL-phenylalanin an der Grenzfläche Luft/Wasser, auch nimmt es eine größere Fläche pro Rest ein als Poly-L-Tyrosin, Poly-DL-Tyrosin und Poly-DL-phenylalanin an der Grenzfläche Öl/Wasser. Dies ist auf das Vorliegen von sehr großen Seitenketten in Poly-o-benzyl-DL-tyrosin zurückzuführen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

McCrum (Polychemicals Dept., E. I. du Pont de Nemours & Comp. Inc., Du Pont Experimental Station, Wilmington, Del., USA). **Untersuchung der inneren Reibung von Polytetrafluoroäthylen.** (J. Polymer Sci. **34**, 355–369, 1959.)

Unter Verwendung einer Torsionswaage wurde die innere Reibung von Polytetrafluoroäthylen gemessen. Der Kristallinitätsgrad der Proben variierte zwischen 48 und 92%, die Messungen wurden in einem weiten Temperaturbereich ausgeführt. Die Zugehörigkeit jeder Relaxation wurde durch Beobachtung der Abhängigkeit der Stärke der Relaxation sowie der Höhe des Maximums von der Kristallinität ermittelt. Auf diesem Wege wurde gefunden, daß Relaxationen im amorphen Bereich bei 176,5° K (0,60 Hz) und 399° K (0,62 Hz) auftreten. Die Relaxationen der Kristallite sind bei 291° K (0,28 Hz) und beim Schmelzpunkt der Kristallite, bei 600° K, zu beobachten. Die Beobachtungen führen zu der Schlußfolgerung, daß die amorphen Bereiche von Polytetrafluoroäthylen zwischen 4,2° K und dem Schmelzpunkt drei verschiedene Phasen bilden. Die unterhalb 600° K existente unterkühlte Flüssigkeit geht in einen amorphen Körper bei etwa 400° K über. Diese erfährt dann eine weitere Transformation bei etwa 176° K, wobei eine dritte Phase gebildet wird, die bis zu 4,2° K stabil bleibt. Die um 291° K auftretende Relaxation der Kristallite besteht aus einer Reihe von Unordnungsumwandlungen, zu denen auch die wohlbekannte Umwandlung erster Ordnung gehört. Es ist möglich, daß behinderte Rotation innerhalb der Kristallite bei Temperaturen bis herab zu 220° K auftritt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Mukherjea, R. N. u. *P. Remmp* (Centre des Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Physikalisch-chemische Untersuchungen von über das Anion in homogener Phase gewonnenen Polymeren.** (J. Chim. Phys. **56**, 94–102, 1959.)

An nach einer von *Szwarc* beschriebenen Methode hergestellten verdünnten Lösungen von Polystyrol wurden Translations-Diffusion, Viskosität und Sedimentation bestimmt. Es wurde versucht, die Polydispersität einiger der Präparate zu ermitteln durch Gegenüberstellung der auf den einzelnen Wegen gewonnenen Mittelwerte für Molekulargewicht und Diffusionskonstante unter Verwendung einer Methode von *Daune*. Die Ergebnisse wurden mit solchen verglichen, die sich bei sorgfältiger Fraktionierung der Präparate ergaben. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Ninomiya, K. (Dept. of Fisheries, Kyoto Univ., Maizuru, Japan). **Die Effekte der gemischten Polyvinylacetate auf deren Spannungs-Relaxations-Verhalten im gummiartigen Gebiet.** (J. Colloid Sci. **14**, 49–58, 1959.)

Bei der Erforschung des obengenannten Problems sind sechs Polyvinylacetat-Gemische, bestehend aus je zwei verschiedenen Molekularfraktionen, untersucht worden. Die Spannungs-Relaxations-Kurven im gummiartigen Gebiet wurden in einem Temperaturintervall von 45–160° und Zeitintervall von 1–100 min bestimmt. Die Relaxations-Moduln wurden für jede Mischung berechnet unter der Voraussetzung, daß sich die Systeme additiv verhalten. Es konnte jedoch festgestellt werden, daß mit zunehmender Differenz im Molekulargewicht der Fraktionen im Gemisch die berechneten Kurven in zunehmender Weise von den beobachteten Daten abweichen. Die Diskrepanz verschwindet, wenn die Wechselwirkungseffekte in Kauf genommen werden. Die Korrektur verursacht eine horizontale Verschiebung der berechneten Spannung-Relaxation-Kurven entlang der Zeitachse in Übereinstimmung mit den Experimenten.

E. Matijević (Potsdam, N. Y., USA)

Ferry, J. D. u. *S. Strella* (Dept. of Chem. Univ. of Wisconsin, Madison, Wis. u. Samuel Feltman Ammunition Labs., Picatinny Arsenal, Dover, New Jersey, U.S.A.). **Dielektrische Eigenschaften von Polymeren der Methacrylsäure und Zusammenhänge mit mechanischen Eigenschaften.** (J. Colloid Sci. **13**, 459–471, 1958.)

Es werden die dielektrischen Eigenschaften der Äthyl-, n-Butyl-, n-Hexyl- und n-Octylester der Methacrylsäure unter Rücksicht auf die Anwendbarkeit von reduzierten Größen im speziellen Fall der obengenannten Polymeren untersucht. Die Temperaturabhängigkeit zeigt eine Spitze im Relaxationsspektrum, die durch die sterische Hinderung der zusätzlichen Methylgruppen entsteht. Bei entsprechend hohen Temperaturen erreicht die Kurve einen konstanten Wert. Die reellen und imaginären Größen der Dielektrizitätskonstante werden in Übereinstimmung mit der Methode der reduzierten Größen überlagert, wobei die Temperaturverschiebung der *Arrhenius*schen Gleichung folgt. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Manecke, G. u. *R. Heller* (Fritz-Haber-Inst. der Max-Planck-Ges., Berlin-Dahlem). **Über einige Umsetzungen an vernetzter Polymethacrylsäure.** (Makromol. Chem. **28**, 185–196, 1958.)

Wasserunlösliche, vernetzte Polyamine wurden aus vernetzten, unlöslichen Polymethacrylsäureamiden durch *Hofmann*schen Abbau gewonnen. Die Überführung der vernetzten Polymethacrylsäure in ihre Säurechloride bzw. Säureamide wurde untersucht und die Ergebnisse mit ähnlichen, bereits bekannt gewordenen Arbeiten über unvernetzte Polymethacrylsäure und ihre Derivate verglichen. Die erhaltenen Produkte wurden analysiert und ihre Derivate verglichen. Die erhaltenen Produkte wurden teilweise durch IR-Spektren charakterisiert.

H.-G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Natta, G., F. Danusso und *D. Sianesi* (Instituto di Chimica Industriale del Politecnico, Milano, Italien). **Stereospezifische Polymerisation und isotaktische Polymere von vinylaromatischen Monomeren.** (Makromol. Chem. **28**, 253–261, 1958.)

Der Zusammenhang zwischen der Struktur der Vinylarylmonomeren und den daraus erhaltenen Monomeren wurde untersucht. Die Darstellung der Polymeren erfolgte mit Hilfe der gleichen stereospezifischen Katalysatoren ($TiCl_4$ und Organo-

Aluminiumverbindungen), die schon bei der früher ausgeführten Styrolpolymerisation benutzt wurden. Diese stereospezifische Polymerisation ließ sich auf die gesamte Klasse der Monomeren anwenden, mit Ausnahme derjenigen, die mit dem Katalysator reagieren (aktive H-Atome oder Gruppen mit einsamen Elektronenpaaren).

Es wurde in den meisten Fällen jeweils eine Fraktion mit linearer Struktur und sehr hohem Molekulargewicht erhalten. Es ergibt sich ein hoher Kristallinitätsgrad bei o-substituierten Styrolen, während entsprechende p-substituierte Produkte großenteils amorph anfallen. Diese Tatsache wird hauptsächlich auf sterische Gründe zurückgeführt. Ferner werden die Reaktionsfähigkeit der Produkte, Ausbeuten und Schmelzpunkte diskutiert.

H.-G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Okamura, S. und *K. Katagiri* (Dept. of Textile Chem., Kyoto Univ., Kyoto, Japan). **Kettenübertragung auf das Telomere.** (Makromol. Chem. **28**, 177–184, 1958.)

Wie *G. V. Schulz* zeigte, setzt sich die Übertragungskonstante C_{Poly} aus zwei Konstanten zusammen, wobei sich C_E auf die Endgruppen und C_M auf das Ketteninnere beziehen. Nach der von ihm entwickelten Methode wurde für die Telomerisation von Styrol mit Tetrachlorkohlenstoff $C_M(2 \cdot 10^{-4})$ bestimmt. Der bei 100° für C_M gefundene Wert liefert eine recht gute Übereinstimmung mit der Übertragungskonstanten von Isopropylbenzol, die Reaktionsfähigkeit des tertiär gebundenen Wasserstoffs wird also durch die Molekülgröße nicht beeinflußt.

Ein Vergleich des C_E-Wertes mit der Übertragungskonstanten von Modellsubstanzen läßt Schlüsse über Art und Struktur der Bindungen in den Endgruppen der Telomeren zu.

H.-G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Golub, M. A. (B. F. Goodrich Comp. Res. Center, Brecksville, O., USA). **Die strahlungsindizierte cis-trans-Isomerisierung von Polybutadien. II.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 54–58, 1959.)

Die Kinetik der durch γ-Strahlen induzierten cis-trans-Isomerisierung von Polybutadien in Benzol wurde im Temperaturbereich zwischen 20° und 60° unter Anwendung von Diphenyldisulfid als Sensibilisator untersucht. Die Isomerisierung ist in Bezug auf die cis-Komponente erster Ordnung, wobei die Geschwindigkeit mit $[C_6H_5SS\,C_6H_5]^n$ variiert; n erstreckt sich von etwas über 1 bei niedrigen Sensibilisatorkonzentrationen bis zu weniger als $^1/_2$ bei hohen Konzentrationen. Die Zahl der bei der Änderung von der cis- in die trans-Konfiguration veränderten Doppelbindungen pro 100 eV der vom Polymer-Sensibilisator-System absorbierten Energie kann 1000 überschreiten. Es wurden Kettenlängen der Größenordnung von 10^4 beobachtet. Die Gesamtaktivierungsenergie für die strahlungsinduzierte Isomerisierung wurde zu 2,3 ± 0,3 kcal/Mol bestimmt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Hoeve, C. A. J. u. *P. J. Flory* (Dept. of Chem., Cornell Univ., Pittsburgh, Pa., USA). **Die elastischen Eigenschaften von Elastin.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 6523–6526, 1958.)

Messungen der Dehnungskräfte und Temperatur werden an Elastin, das bei einer definierten Elongation, eingetaucht in eine Glycol-Wasser-Mischung (3:7), gehalten wurde, ausgeführt. Der Gleichgewichtsquellungsgrad des Elastins ist in dieser Mischung unabhängig von der Temperatur, die rücktreibende Kraft ist der absoluten Temperatur direkt proportional. Daraus kann geschlossen werden, daß die innere Energie der Elastinkette unabhängig von der Form ist. Im Gegensatz zu früheren Untersuchungen an Elastin, die den Einfluß von Quellungsänderungen mit der Temperatur betrafen, wurde gefunden, daß das thermoelastische Verhalten keinen Anhaltspunkt dafür gibt, daß bei Dehnung bis zu irgendeiner Elongation Kristallisation eintreten könnte. Die Gestalt der Kraft-Dehnungs-Kurven wird unter Einbeziehung der Struktur des nativen Elastins interpretiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Ladenheim, H., E. M. Loebl u. *H. Morawetz* (Polymer Res. Inst., Polytechnic Inst. of Brooklyn, N.Y., USA). **Reaktionen von Polymeren mit Substanzen, die zwei aktive Gruppen besitzen. I. Die Quaternisierung von Poly-(4-vinyl-pyridin) mit Bromessigsäure.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 20 bis 23, 1959.)

Anfangsgeschwindigkeiten der Quaternisierung von Poly-(4-vinylpyridin) und 4-Methylpyridin mit Bromacetationen und α-Bromacetamid wurden in wäßriger Lösung bei 50° gemessen. Die Quaternisierung des 4-Methylpyridins unterliegt einem schwachen positiven Salzeffekt. Die Reaktionsgeschwindigkeit des kationischen Polymers mit Bromacetat steigt mit zunehmendem Ionisationsgrad des Polymers und mit abnehmender Ionenstärke der Lösung auf Grund der elektrostatischen Anziehung zwischen dem Polykation und dem anionischen Reagens stark an. Diese Variablen haben jedoch auf die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion 2. Ordnung einen geringeren Einfluß als auf die scheinbare Ionisationskonstante des Pyridiniumrestes. Es wird geschlossen, daß die Carboxylgruppe des Bromacetats im Übergangszustand der Quaternisierungsreaktion ein niedrigeres elektrostatisches Potential besitzt als der Pyridiniumrest.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Nolle, A. W. u. *J. J. Billings* (Dept. of Physics, Univ. of Texas, Austin, Tex., USA). **Magnetische Protonenresonanz in Polyisobutylen bei verschiedenen Temperaturen, Drucken und Frequenzen.** (J. Chem. Phys. **30**, 84–90, 1959.)

Neue experimentelle Ergebnisse über den Einfluß von Drucken bis zu 1060 kg/cm² auf die Bandbreite der magnetischen Wasserstoffkernresonanz in Polyisobutylen im Temperaturgebiet zwischen — 100° und 32°C werden berichtet. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit wurde bei Zimmertemperatur für Frequenzen von 1,9 bis 39 MHz, in welchem Bereich sie etwa mit der ersten Potenz der Frequenz variiert, gemessen und außerdem als Funktion des Drucks bei konstanter Frequenz untersucht. Der Druckeinfluß auf die Bandbreite wird durch die volumenabhängige Aktivierungsenergie erklärt. Die Frequenzabhängigkeit der Relaxationszeit zeigt eine Verteilung der Korrelationszeiten der thermischen Bewegung an, bestimmt diese jedoch nicht vollständig. Der Einfluß von drei hypothetischen Verteilungen wird berechnet.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Wissbrunn, K. F. (Dept. of Chem., Univ. of Rochester, Summit, N.J., USA). **Die Photolyse von Polymethylvinylketon und Polymethylisopropenylketon.** (J. Amer. Chem. Soc. **81**, 58–62, 1959.)

Filme von Polymethylvinylketon und Polymethylisopropenylketon wurden photolysiert. Dabei erleidet Polymethylvinylketon Dissoziation und durchläuft die *Norrish*-Reaktion vom Typus II. Polymethylisotropenylketon wird quantitativ zum Monomeren abgebaut, wobei eine komplizierte Abhängigkeit von Molekulargewicht, Temperatur und Intensität der Strahlung besteht.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Schimmel, G. (Battelle-Inst., Frankfurt a. M.). **Elektronenmikroskopische Untersuchung an Polytetrafluoräthylen.** (Naturwiss. **46**, 13, 1959.)

Ein schräg bedampfter Lackabdruck einer geschliffenen Fläche an handelsüblichem *Teflon* zeigt zahlreiche gekrümmt oder verzweigt aus der Oberfläche sich erhebende faserige Gebilde, die zufolge der nach einem Doppelabdruckverfahren gewonnenen Präparate nicht durch Bearbeitung der Oberfläche entstanden sind. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Heikens, D. u. *P. H. Hermans* (Inst. f. Cellulose Res. of the AKU and Affiliated Companies, Utrecht, Niederlande.) **Kann die Flory-Schulzsche Annahme über gleiche Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen auch auf ε-Caprolactampolymerisate ausgedehnt werden?** (Makromol. Chem. **28**, 246–249, 1958.)

Die kritischen Bemerkungen von *H. Yumoso* und *N. Ogata* (Makromol. Chem. **25**, 91, 1957), die eine frühere Arbeit von *Heikens* u. *Hermans* (J. Polymer Sci. **16**, 451, 1955) betreffen, in der die Gültigkeit der *Flory-Schulz*schen Annahme einer gleichen Endgruppenaktivität bei Nylon 6 postuliert wird, werden zurückgewiesen. Es wird gezeigt, daß überhaupt keine Diskrepanz zwischen den Resultaten der beiden Laboratorien besteht, da die Beobachtungen der Japaner außerhalb des von *Heikens* und *Hermans* untersuchten Gebietes liegen. Die Extrapolation ist befriedigend.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Lane, E. S. (Chemistry Division A.E.R.E., Harvell, Didcot, Berks., Großbritannien). **Synthesen von metallkomplexbildenden Polymeren. Polymere, die hydroxyphosphorige Säure und verwandte Gruppen enthalten.** (J. Appl. Chem. **8**, 687–690, 1958.)

Die Reaktion von Salicylaldehyd und Resorcinaldehyd mit Dialkylverbindungen der phosphorigen Säure oder der unsubstituierten Säure selbst wurde als Grundlage zur Herstellung von komplexen Harzen hoher Kapazität benutzt. Es wurden mit Hilfe der phosphorigen Säure wasserunlösliche Harze mit ausgezeichneten Ionenaustauschereigenschaften erhalten, die allerdings an die orthohydroxysubstituierten Derivate gebunden zu sein scheinen. Der Reaktionsmechanismus ist noch nicht aufgeklärt. Da das Volumen sich beim Übergang von der dunkelroten H-Form in die gelbe Na-Form stark verändert, ist eine Verwendung in Ionenaustauschersäulen erst durch weitere Kondensation mit Formaldehyd möglich. Es werden fünf Synthesen beschrieben.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Schmidt, G. F. u. *H. A. Stuart* (Phys.-chem. Inst. der Univ. Mainz). **Gitterstrukturen mit räumlichen Wasserstoffbrückensystemen und Gitterumwandlungen bei Polyamiden.** (Z. Naturforschg. **13a**, 222–225, 1958.)

Bei 8-Nylon wurde bevorzugt eine monoklin entartete Gitterstruktur beobachtet. Sie beruht darauf, daß anstelle des bekannten Rostebenensystems ein räumliches Wasserstoffbrückensystem tritt, dessen räumliches Netzwerk eine direkte höhere Orientierung unmöglich macht. Auch die pseudohexagonale Hochtemperaturmodifikation stellt räumliche Wasserstoffbrückensysteme dar. Als Grund für die Entstehung solcher mesomorpher Formen und ihre Stabilität wird angeführt, daß das 11-Nylon maximal nur etwa die Hälfte der H-Brücken wie das 6-Nylon besitzt. Verbiegung und Verdrillung der Kette ist durch geringere Fixierung des Kettenabstandes leichter möglich. Die Gittereigenschaften der Hochtemperaturmodifikationen von 9 Nylontypen werden beim Auskristallisieren sowohl aus der Schmelze als auch aus der Lösung untersucht. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Schellman, J. A. (Div. of Phys. Chem., Chem. Dept., Univ. of Minnesota, Minneapolis, Minn., USA). **Faktoren, die die Stabilität von durch Wasserstoffbrücken gefestigten Polypeptidstrukturen in Lösung beeinflussen.** (J. Phys. Chem. **62**, 1485 bis 1494, 1958.)

Eine frühere Diskussion der thermischen Umwandlung von Helices wird unter Einbeziehung des Einflusses von Abweichungen, organischer Lösungsmittel und des Druckes erweitert. Es wird gefunden, daß trotz der großen Bedeutung der Abweichungen von der Helixform für die Stabilität relativ unstabiler Helices die durchschnittlichen thermodynamischen Eigenschaften nur geringfügig verändert werden. Aus den Abweichungsrechnungen ergibt sich eine Asymmetrie in der Umwandlung, die auch experimentell gefunden wurde. Ein wesentlicher Unterschied zwischen der Umwandlung von Helices in reinen und in gemischten Lösungsmitteln konnte demonstriert werden. Die Form der Ergebnisse gibt eine Erklärung für die umgekehrten Umwandlungen, die bei Proteinen und Polypeptiden beobachtet wurden. Die berechneten Helixeigenschaften dürften sich halbquantitativ auf Proteine übertragen lassen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Case, L. C. (School of Chem. and Metallurg. Engg., Purdue Univ., Lafayette, Ind., USA). **Fraktionierung von Polymeren mit Poisson-Verteilung durch Gegenstromverteilung.** (J. physic. Chem. **62**, 895–896, 1958.)

Polyalkylenätherglykole, wie ein Polypropylenätherglykol (Mol.-Gew. 717) und ein Polyäthylenätherglykol (Mol.-Gew. ~9000), wurden durch 10-stufige Gegenstromverteilung zwischen Wasser und jeweils einer organischen Flüssigkeit (*n*-Hexan, bzw. ein Chloroform-Benzol-Gemisch) erfolgreich fraktioniert. Die dabei ermittelten Mol.-Gewichtsverteilungen kommen der theoretischen *Poisson*-Verteilung ziemlich nahe. Wegen der großen Differenz in der Polarität zwischen Kette und Endgruppen erscheinen die Polyalkylenätherglykole für die angewandte Fraktionierungsmethode besonders gut geeignet zu sein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Ross, C. P. (E. I. Du Pont de Nemours & Co. Inc., Aiken, S. C., USA). **Teilchengrößenanalyse durch γ-Strahlenabsorption.** (Anal. Chem. **31**, 337 bis 339, 1959.)

Beschreibung einer Methode zur Bestimmung der Größe von Körpern unter Ausnutzung der γ-Strahlenabsorption. Als Modellsubstanz wurde Uranoxyd verwendet (Körner zwischen 5 und 10 μ Durchmesser), deren Größenbestimmung mit einer Genauigkeit von etwa $\pm$ 0,3 μ möglich war. Das Verfahren beruht darauf, daß die Absorptionskoeffizienten der Teilchen und des Suspensionsmediums wesentlich differieren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Heikens, D. (Inst. voor Cellulose-onderzoek, Achter, St. Pieter 6b, Utrecht, Niederlande). **Quantitative Untersuchung der Röntgen-Kleinwinkelstreuung von Zellulosefasern. I. Der Begriff des Streuvermögens und eine Methode für seine Bestimmung in Elektroneneinheiten.** (J. Polymer Sci. **35**, 139–143, 1959.)

Durch Intensitätsmessungen an Röntgen-Kleinwinkelstreuungs-Diagrammen gelingt die Bestimmung des sogenannten „Streuvermögens" des untersuchten Objektes. Diese von *Porod* eingeführte Größe (auf das Volumen bezogen) ist mit dem Mittelwert des Quadrates der Schwankungen der Elektronendichte identisch. Die für die Auswertung von Faserdiagrammen notwendigen theoretischen Beziehungen aus Arbeiten von *MacGillavry* u. *Bruins* und von *Vineyard* wurden für den Fall spezialisiert, daß die Messungen mit einem spaltförmig ausgeblendeten Primärstrahl durchgeführt werden. Das Prinzip einer bequemen praktischen Methode zur Umwandlung der experimentellen Werte in Elektroneneinheiten unter Verwendung von Edelmetallsolen mit leicht berechenbarem Streuvermögen wird beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Koman, V. u. *V. Palo* (Katedra technickej mikrobiológie a biochémie, špecializácia mliekotuky Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave, CSR.). **Neue Vorrichtung für die Papierchromatographie mit kontinuierlicher Konzentrationsänderung des Lösungsmittels.** (Chemické Zvesti **12**, 513 bis 518, 1958.)

Beschreibung einer neuen Vorrichtung für die Papierchromatographie mit kontinuierlicher Konzentrationsänderung des Lösungsmittels während der Entwicklung des Chromatogramms. Diese ermöglicht die gleichzeitige Trennung einer größeren Anzahl von Präparaten, die auf der gesamten Breite des Papieres unter gleichen Arbeitsbedingungen aufgetragen werden. Durch die gründliche Sättigung des gesamten Systems werden die einzelnen Komponenten scharf voneinander abgegrenzt, was eine erhebliche Verkürzung der Entwicklungsdauer mit sich bringt. Die bei der Trennung höherer Fettsäuren erzielten Ergebnisse, ebenso auch das Verfahren zur Untersuchung der Konzentrationsänderung während des Entwickelns werden angegeben. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Berbalk, H. u. *O. Szabolcs* (Inst. für organische Chemie der T.H. Wien, Österreich). **Ein Fraktionssammler geringer Störanfälligkeit für die präparative Säulenchromatographie.** (J. Chromatogr. **2**, 140–147, 1959.)

Beschreibung eines aus handelsüblichen Teilen aufgebauten Fraktionssammlers, der größtmögliche Betriebssicherheit garantiert. Damit lassen sich die Fraktionen sowohl nach bestimmten Zeitintervallen wie auch bei Vorliegen definierter Volumen sammeln. Die Sammelzeit ist zwischen etwa 4 sec und 2 Stunden stufenlos regelbar. Der korrosionsempfindliche Steuerteil ist durch Kabel mit der Säule und der Auffangvorrichtung verbunden und läßt sich daher in beliebiger Entfernung von den letzteren unterbringen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Berne, E. u. *M.-J. Weill* (Svenska Silikatforskningsinstitutet, Göteborg, Schweden). **Messung von Diffusion und Auto-Diffusion in Gelen mittels radioaktiver Isotopen.** (J. Chim. Phys. **56**, 103–107, 1959.)

Beschreibung einer neuen Methode zur Untersuchung der Autodiffusion von Ionen in Gelen mittels radioaktiver Isotope. Diese wird kritisch geprüft am Falle der Autodiffusion von Jodidionen in Agar-Agar-Gelen. Dabei werden zwei Faktoren besonders berücksichtigt: Einfluß der Konzentration des Gels an Agar-Agar, ferner die Konzentration des Gels an Elektrolyt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Blair, G. W. S. u. *J. Burnett* (Natl. Inst. for Res. in Dairying, Physics Dept., Shinfield, Reading, Großbritannien). **Apparatur zur Messung der elastischen Eigenschaften sehr labiler Gele.** (Lab. Pract. **6**, 570–572, 1957.)

Beschreibung einer Meßapparatur zur Verfolgung des Fortschreitens der Gelbildung in sehr labilen Gelen mittels Beobachtung ihres Elastizitätsverhaltens. Dazu läßt man auf die eine Oberfläche des in einem U-Rohr eingeschlossenen Gels komprimierte Luft einwirken und bestimmt die dadurch bewirkte Verschiebung der Meniskusoberfläche im 2. Schenkel. Erfaßbar ist der Bereich der Volumen-Elastizitäten (= Steifheitsmoduln) zwischen 10 und 1000 dyn/cm². Verzögerungen in der Gleichgewichtseinstellung („Nachkriechen") sind zu erkennen. Durch Versetzen von Kuhmilch mit Rennin bei solchen Konzentrationen, wie sie bei der Käseherstellung üblich sind, gewonnener Quark verhielt sich näherungsweise wie ein *Burgers*-Körper und zeigt eine „Kriechzeit" von 30 sec.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bloemendal, H. (Dept. of Biochem., Antoni van Leeuwenhoek-Huis, The Netherlands Cancer Inst., Amsterdam, Niederlande). **Stärkeelektrophorese. I. Stärke-Block-Elektrophorese.** (J. Chromatogr. **2**, 121–135, 1959.)

Übersichtsarbeit mit 62 Literaturhinweisen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Claxton, G. (Benzole Producers Ltd., Watford, Großbritannien). **Detektor für die Flüssig-fest-Chromatographie.** (J. Chromatogr. **2**, 136–139, 1959.)

Beschreibung eines geeigneten Detektors, der Veränderungen in der Zusammensetzung der durch eine Chromatographie-Säule laufenden Flüssigkeit anzeigt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Amelunxen, F. (Botanisches Inst. der Westfälischen Wilhelms-Univ., Münster). **Quantitative Kontrastierungs-Versuche für Elektronenmikroskopie. I. Die Kontrastierung des Tabakmosaikvirus mit Osmiumtetroxyd, Kaliumchromat, Uranylnitrat und Uranylacetat.** (Z. Naturforsch. **14b**, 28–32, 1959.)

Der Bildkontrast von Aufnahmen des Tabakmosaikvirus wird durch graphische Auswertung photometrischer Schwärzungsmessungen vergleichend quantitativ bestimmt. Nach der Fixation

mit gepuffertem Osmiumtetroxyd ist der Kontrast $\sim 1^1/_4$-, bei nachfolgender Behandlung mit Uranylnitrat und Uranylacetat $\sim 1^3/_4$- bzw. 2- und nach der Fixation mit Formol-Kaliumbichromat $\sim 1^3/_4$-mal so groß wie der Kontrast nicht behandelter Virusteilchen. Die mit Formol-Kaliumbichromat fixierten Virusteilchen lassen sich mit Uranyl-Verbindungen nicht mehr kontrastieren.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Halbensteiner, H. (Bundesanstalt für Qualitätsforschung pflanzlicher Erzeugnisse, Geisenheim/Rhg., Deutschland). **Ein neues papierchromatographisches Verfahren.** (J. Chromatogr. **2**, 113–114, 1959.)

Durch Verlängerung des Wanderweges eines Gemisches bei der Papierchromatographie ist es möglich, die Trennung des Gemisches im Vergleich zu den bisher möglichen Ergebnissen um 100% zu verbessern.

Hierzu wurden Versuche mit Aminosäuregemischen und Fruchtsäuregemischen ausgeführt. Die Trennungen erfolgten nach der horizontalen Methode unter Benutzung eines Rundfilterentwicklungsgerätes. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Kratky, O., L. Kahovec u. *H. Werner* (Inst. f. Physikal. Chem. der Univ. Graz, Österreich). **Mehrfachphotometrierung, ein Verfahren zur genauen Vermessung von Röntgen-Kleinwinkelaufnahmen.** (Z. Elektrochem. **63**, 64–70, 1959.)

Zur Verringerung der durch die Körnigkeit des Röntgenfilmes bedingten Ungenauigkeiten in der Messung der Intensität gestreuter Röntgenstrahlen wird vorgeschlagen, eine Mehrfachphotometrierung vorzunehmen und die Kurven übereinander zu registrieren. An Hand der Vermessung von Röntgen-Kleinwinkelaufnahmen kann die Zweckmäßigkeit dieses Vorgehens veranschaulicht werden.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Porteous, J. W. (Departm. of Biolog. Chem., Marischal College, Univ. of Aberdeen, Großbritannien). **Eine halbautomatische Pipettiervorrichtung für die Papierchromatographie.** (J. Chromatogr. **2**, 58–64, 1959.)

Eine halbautomatische Vorrichtung für die Papierchromatographie wird beschrieben. Sie erweist sich als nützlich, wenn größere Mengen einer Lösung oder eine große Anzahl verschiedener Lösungen für ein oder mehrere Chromatogramme zur Anwendung kommen. Die Vorrichtung ist für verschiedene Papierformate geeignet. Eine Trockenvorrichtung mit heißer und kalter Luft bewirkt die Trocknung der Lösungen auf dem Papier.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Eberspächer, O. (Werkstoffhauptlaboratorium der Siemens & Halske A.G., Karlsruhe). **Zerstörungsfreie röntgenographische Dickenmessung von planparallelen Oberflächenbelägen.** (Z. Metallkde. **49**, 495–498, 1958.)

Aus den mit einem Zählrohrgoniometer gemessenen winkelabhängigen Schwächungen der Intensität von Röntgeninterferenzen eines polykristallinen Unterlagematerials kann die Schichtdicke eines planparallelen Belages berechnet werden. Ais Beispiel werden Schichtdickenbestimmungen von Silber auf Kupfer, Rhodium auf Kupfer und Silber bzw. Gold auf polykristalliner Keramik angegeben. Die ermittelten Schichtdicken liegen zwischen 0,08 und 5 μ. *F. Peters* (Hagen/W.)

Reimer, L. (Physikal. Inst. der Univ. Münster). **Elektronenmikroskopie an Metalldünnschnitten mit Diamantmesser.** (Z. Metallkde. **50**, 37–41, 1959.)

Berichtet wird über Erfahrungen bei der Herstellung von Metalldünnschnitten aus acht reinen Metallen mit einem Ultramikrotom nach *Fernández-Morán*. An Hand der Versuchsergebnisse werden die Möglichkeiten aufgezeigt, die sich bei der elektronenmikroskopischen Beobachtung ergeben, wenn man direkt Dünnschnitte unter Verzicht auf Oberflächenabdrücke durchstrahlen kann.

F. Peters (Hagen/W.)

Reimer, L. u. *M. Aust* (Physikal. Inst. d. Univ. Münster). **Elektronenmikroskopische Oberflächenabdrücke von elektrolytisch niedergeschlagenen Metallschichten. I. Kupferschichten mit eingebauten organischen Fremdstoffen.** (Z. Metallkde. **50**, 101–105, 1959.)

Nach dem Platin-Kohle-Abdruckverfahren werden elektrolytisch niedergeschlagene Kupferschichten von 10 μ Dicke elektronenmikroskopisch abgebildet und der Einfluß verschiedener organischer Zusätze zu dem Kupfersulfatbad auf die Ausbildung der Oberflächenstruktur untersucht. Es wurde gezeigt, daß diese Untersuchungsmethode sehr gut für das Studium der elektrolytischen Abscheidung geeignet ist. *F. Peters* (Hagen/W.)

Scheidel, F. u. *H. G. Eishold*, (Frankfurt a. M.). **Zur Kenntnis der Abscheidung von Flugstaub im Elektrofilter.** (ETZ-A **79**, 953–955, 1958.)

Gasreinigungsversuche mit einem Elektrofilter werden beschrieben, bei denen die Verwendung von Spitzenausströmern gegenüber einem Sprühsystem aus glatten Drähten eine Erhöhung des Abscheidungsgrades erzielt. Die Messungen des durch besondere Gestaltung der Elektroden erzeugten elektrischen Windes zeigten, daß dieser an der elektrischen Gasreinigung wesentlichen Anteil hat, weil dadurch eine gerichtete Staubabscheidung herbeigeführt wird. *F. Peters* (Hagen/W.)

Mindermann, F. u. *A. Franz* (Grenzach). **Eine neue Apparatur zur Löslichkeitsbestimmung.** (Melliand Textilberichte **40**, 192–193, 1959.)

Es wird eine Apparatur und ein Verfahren zur Normierung der Löslichkeitsbestimmung von Farbstoffen vorgeschlagen, die Serienuntersuchung ermöglicht. *A. Sippel* (Freiburg i. Br.)

Defay, R. und *J. R. Hommelen* (Université Libre de Bruxelles, Brüssel, Belgien). **I. Messungen dynamischer Oberflächenspannungen wäßriger Lösungen nach der Methode des schwingenden Strahls.** (J. Colloid Sci. **13**, 553–564, 1958.)

Eine Apparatur zur Messung der dynamischen Oberflächenspannung σ nach der Methode des schwingenden Strahls wurde ausgearbeitet und geprüft. Es gelang, mit sieben verschiedenen elliptischen Mundstücken übereinstimmende Ergebnisse für die Zeitabhängigkeit von σ an wäßrigen Lösungen von Heptanol zu erhalten. Weitere Messungen wurden an wäßrigen Lösungen von mehreren Alkoholen und Säuren durchgeführt.

H. Lange (Düsseldorf)

Schwarz, W. J. und *D. C. Wood* (Res. Lab., Whirlpool Corp., St. Joseph, Mich., USA). **Eine Vorrichtung zur Bestimmung der Anreicherungsgeschwindigkeit oberflächenaktiver Stoffe an der Grenzfläche Flüssigkeit-Luft.** (J. Colloid Sci. **13**, 616–618, 1958.)

Es werden oberflächenaktive Substanzen verwendet, die mit einem weichen β-Strahler indiziert sind. In dem angegebenen Apparat wird durch Rühren der Lösung eine frische Oberfläche geschaffen. Nach Abschalten des Rührers wird die Anreicherung des gelösten Stoffes an der Oberfläche durch Messung der in ein dicht über der Oberfläche angebrachtes Zählrohr fallenden Strahlung zeitlich verfolgt. Als Beispiel wird eine Meßreihe mit einer 1%igen Lösung von ^{35}S-markiertem Natriumdodecylsulfat angegeben.

H. Lange (Düsseldorf)

Hellström, B. (LKB-Produkter Fabriksaktiebolag, Stockholm, Schweden). **„Harmonische Präzision" – ein neuer Begriff in der Ultra-Mikrotomie.** (Science Tools, Stockholm **5**, 33–37, 1958.)

Beim Studium der Arbeitsweise eines Gleitlagers lassen sich wegen harmonischer Bewegung des Rotors bei dessen Spielraum von $\sim 0{,}01$ mm Schnitte von 1000fach geringerer Dicke reproduzierbar erhalten. Das beschriebene Prüfgerät (*Mikroproximeter*) ist ein Elektroneninstrument für dynamische und statische Messungen am Mikrotom und zeigt Abstandsschwankungen von 100 Å im Oszillogramm mit 1000000facher Vergrößerung an. Bei sehr geringem Kapazitätswechsel, der periodisch mit jeweils *einem* Maximum bei jeder Umdrehung des Mikrotoms erfolgt, verursacht der eingebaute Hochfrequenzoszillator im Resonanzkreis eine sehr starke Amplitudenveränderung,

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kuhl, W. und *H. Fischer* (Inst. f. kinemat. Zellforsch. d. Univ. Frankfurt a. M.). **Vertikal-, Horizontal- und Umkehrmikroskop, in Verbindung mit einer Filmkamera, mit schnellem Funktionswechsel und geringem Gewicht.** (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 73–83, 1959.)

Die in eigener Werkstatt aufgebaute Einrichtung besteht aus einem Stativ aus Duraluminiumrohren und dem drehbaren Träger, an welchem durch zweimalige Drehung die drei genannten Funktionen des Instrumentariums ermöglicht werden. In jeder der drei Stellungen sind Normalfilm-, Schmalfilm- und gewöhnliche Mikroaufnahmen möglich; die synchron mit der Kamerablende laufende Sektoren-Außenscheibe schont das Objekt in Zwischenzeiten vor unnützer Belichtung. Das besonders für Meeresstationen gedachte Gerät benutzt vorhandene Konstruktionsteile und ist durch eine einzige Person leicht zu transportieren.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Mai, G., und *U. Heine* (Inst. f. Med. u. Biol. d. Dtsch. Akad. d. Wiss., Abt. f. biol. Krebsforsch, Berlin-Buch). **Beschreibung einer Mikrofilmeinrichtung mit Zeitraffung.** (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 65–72, 1959.)

Die für Untersuchungen an Zellen in der Institutswerkstatt entwickelte Apparatur besteht aus Tisch, Thermostat mit darin aufgestelltem Forschungsmikroskop mit Miflex-Tubus, Stativ mit Schmalfilmkamera, 100 W-Beleuchtungseinrichtung und Synchronmotor und Spannungsgleichhalter für Zeitraffungen mit 9 Beschleunigungsfolgen. Eingehende Angaben auch über die Schaltelemente nebst Schaltbild erläutern den Aufbau, und Aufnahmen in Phasenkontrast von mitotischen Fibrocytenkulturen belegen die Bewährung der Einrichtung. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Lovas, B. (Forsch.-Inst. f. techn. Phys., Abt. f. Mikromorphologie d. Ungar. Akad. d. Wiss., Budapest VIII, Ungarn). **Die Anwendung des Dialyse-Lösungsverfahrens bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung von biologischen Stoffen.** (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 95–105, 1959.)

Bei der Untersuchung von Polyedervirus wird auf einer mit Kollodiummembran bedeckten Agarplatte präpariert. Dabei wird je nach Untersuchungsziel die Membran entweder nach erfolgter Dialyse der Suspensionstropfen oder vorher in ein geeignetes Lösungsmittel eingeschwemmt. Das Verfahren ermöglicht die Anwendung verschiedener Lösungsmittel nacheinander und die nachträgliche Färbung des gelösten Materials. Für die Untersuchung von Enzymlösungen in metallfreier Umgebung werden poröse Kollodiummembranen („Diffusionsverfahren") gebraucht. Schematische Darstellungen erläutern die Arbeitsschritte jeder der drei Anwendungsweisen. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Pohlenz, O. und *J. Kracht* (Pathol. Inst. d. Univ. Hamburg). **Histometrie mit dem Schraubenmikrometer-Okular nach Verbesserung und Mechanisierung der Apparatur.** (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 84–89, 1959.)

Zur Herabsetzung der Akkommodationsermüdung und weiteren Verbesserung mit dem Schraubenmikrometerokular ist das hier beschriebene *Leitz*-Gerät von Fa. *F. Gössner* (Hamburg 20, Falkenried 72) entwickelt worden, bei dem durch Druck auf Kupplungshebel, Aufsuchen des Objekts im Blickfeld, Loslassen der Kupplung, Anlegen der Meßlinie an die beiden Seiten des Objekts und beide Male Druck auf Schreibtaste, sowie Weiterdrehen des Drehrades die Arbeitsleistung erleichtert und wesentlich erhöht wird.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Walter, Fr. (Mikrolab. d. Ernst Leitz GmbH., Optische Werke, Wetzlar). **Die Wirkungsweise der Fließbewegung von Polymethacrylat bei der Herstellung von Ultradünnschnitten.** (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 106–110, 1959.)

Die hauptsächlich plastische Fließbewegung von in der Ultramikrotomtechnik verwandten Blöcken aus Mischungen von Methacrylsäurebutyl- und Methacrylsäuremethylestern 9:1 bzw. 8:2 führt beim Einspannen in die Objektklemmen des Mikrotoms zu elastischen und plastischen Verformungen und damit beim Schneiden harter Objekte zu verschiedenen Dicken, deren Näherungswerte bestimmt werden. Da die bisher vorgeschlagenen Handgriffe zur Vermeidung dieser Nebenerscheinungen nicht genügen, wird eine neue Objektklemme vorgeschlagen, in welche die Blöcke mit Technovit der Fa. *Kulzer & Co.*, Bad Homburg i. T., eingekittet werden. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Weber, G. und *C. v. Fragstein* (Univ. des Saarlandes, Inst. f. Experimentalphys., Saarbrücken). **Die Anwendung der „gezielten" Präparation bei elektronenmikroskopischen Oberflächenuntersuchungen.** (Z. wiss. Mikrosk. **64**, 111–119, 1959.)

Vom Objekt erhaltene Abdruckhäutchen werden unter mikroskopischer Kontrolle von einer Wasseroberfläche so aufgefischt, daß sie mit einer mikroskopisch ausgesuchten Präparatstelle gerade auf die freie Öffnung der Trägerblende zu liegen kommen. Durch solche Zielpräparation ist nicht nur ein direkter Anschluß der Lichtmikroskopie an die Elektronenoptik möglich, sondern können

auch, wie an Abdrücken von Glasoberflächen gezeigt wird, die Treue in der Wiedergabe der Abdruckverfahren mit Formvar und Kohle geprüft und Veränderungen der Oberfläche durch Polieren, Ätzen, Korrosion usw. bis in Details verfolgt werden. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Ardenne, M. v. und *H. B. Sprung* (Forsch.-Inst. M. v. Ardenne, Dresden, Weißer Hirsch, und Chirurg. Klinik d. Med. Akad. „Carl-Gustav-Carus", Dresden A 16). **Über den verschluckbaren Intestinalsender für p_H-Wert-Signalisierung.** (Naturwiss. **45**, 564–565, 1958.)

Beschreibung der nach Verschlucken aus Magen und Darm eine Wasserstoffionenkonzentration signalisierenden Apparatur unter Angabe der Schaltung der temperaturkompensierten Einrichtung und des Meßempfängers, sowie Besprechung einer Registrierung bei Anwendung von Histamininjektionen und bei Verabreichung von Zitronenpreßsaft. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Sakamura, S. und *T. Ueta* (Med.-chem. Inst., Yamaguchi med. Hochsch., Ube, Japan). **Diagonales Kreuzungsverfahren der Papierelektrophorese zum Nachweis der Enzym-Substrat-Verbindungen.** (Naturwiss. **45**, 569–570, 1958.)

Die Stoffe werden auf dem Papier quer zueinander aufgebracht; wo sich die bei der Elektrophorese aufeinandertreffenden Stoffe begegnen, treten Verschiebungen auf (Modifikation des zweidimensionalen Verfahrens nach *Grassmann* und *Hübner* (Naturwiss. **40**, 272, 1953). Vgl. auch *S. Sakamura* u. *T. Ueta* (Nature **182**, 872, 1958.) *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Haessner, F. u. *W. J. D. Schmitten* (Inst. f. allg. Metallkunde der Universität Göttingen). – **Erfahrungen mit einer lichtoptischen japanischen Methode zur Bestimmung der Orientierung von Einkristallen.** (Z. Metallkde. **49**, 507/509, 1958.)

Es wird auf ein von *M. Yamamoto* stammendes lichtoptisches Verfahren zur Bestimmung der Orientierung von Metall-Einkristallen aufmerksam gemacht, das sich durch eine große Meßgenauigkeit von $\pm$ 0,1–0,2° auszeichnet. Unter Beschränkung auf eine Genauigkeit von besser als $\pm$ 2° läßt sich eine vollständige Orientierungsbestimmung in weniger als 5 Minuten durchführen. *F. Peters* (Hagen/W.)

Deeg, E. (Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg). **Zusammenhang zwischen Feinbau und mechanisch-akustischen Eigenschaften einfacher Silikatgläser, II, III, IV.** (Glastechn. Ber. **31**, 85–93, 124–132, 229–240, 1958.)

Teil I dieser Arbeitsreihe wurde bereits in Kolloid-Z. **159**, 186, 1958 referiert. – Unter sonst gleichen Bedingungen sind die Klangspektren, gemessen mit dem *Freystedt*schen Tonfrequenzspektrometer, abhängig vom Grad der Kühlung. Schlecht gekühlte Gläser klirren beim Anschlagen. Bei gleicher Kühlung sind die Klangspektren aber auch von der Zusammensetzung des Glases abhängig. Die Erscheinung, daß ein Quarzglasstab „schrill", ein solcher aus Fensterglas „blechern", ein Stab aus Bleiglas „angenehm" klingt, wurde am Beispiel longitudinal schwingender Stäbe theoretisch erörtert. Dabei stellte sich heraus, daß das Produkt aus Schallgeschwindigkeit und Verlustzahl bei gleichen Stababmessungen und gleichen Anschlagbedingungen ein Maß für die „Geräuschähnlichkeit" des Klanges angesehen werden kann. An Beispielen longitudinal schwingender Stäbe wurde auch der Einfluß von Glasinhomogenitäten, wie Schlieren, untersucht mit dem Ergebnis, daß die Eigenfrequenzen teilweise gestört werden und nicht mehr harmonisch zueinander liegen. Ein schlieriger Glasstab klingt unangenehmer als ein schlierenfreier.

An einer großen Anzahl von Gläsern der Systeme $Na_2O/K_2O/SiO_2$, $Na_2O/CaO/SiO_2$, $Na_2O/TiO_2/SiO_2$, $Na_2O/PbO/SiO_2$, $Na_2O/Al_2O_3/SiO_2$ und einigen technischen Normal- und Gerätegläsern wurde die Temperaturabhängigkeit von Schallgeschwindigkeit, Elastizitätsmodul und mechanischer Verlustzahl im Bereich von Raumtemperatur bis zum Transformationsbereich untersucht. Ein mittlerer Temperaturkoeffizient des Elastizitätsmoduls von $0{,}5 \cdot 10^6$ Dyn/m² · Grad ergab sich bei 3 Ti-haltigen und einem Pb-haltigen Glas, während bei 2 Na_2O/K_2O-haltigen Gläsern ein Temperaturkoeffizient von $90 \cdot 10^6$ Dyn/m² · Grad resultierte. Bei reinem Quarzglas wurden im Temperaturgang der mechanischen Verlustzahl kleine Maxima bei 150, 275 und 575°C festgestellt.

Manche Ergebnisse deuten darauf hin, daß in gewissen Gläsern latente Entmischungen bestehen, was mit den elektronenoptischen Untersuchungen anderer Autoren übereinstimmt. Berücksichtigt man noch den positiven Temperaturkoeffizient des Elastizitätsmoduls, dann läßt sich in Analogie zur *Wöhlisch-Meyer-Kuhn*schen Auffassung der Kautschukelastizität dieses Verhalten auf einen Entropieeffekt zurückführen. Aus dem Auftreten verschiedener Maxima im Temperaturgang der inneren Dämpfung wird gefolgert, daß die netzwerkspaltenden Ionen verschieden stark im makromolekularen Netzwerk des Glases gebunden sind. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Kahovec, L. u. *H. Werner* (Inst. Phys. Chem. Univ. Graz, Österr.). **Kleinwinkel-Röntgenanalyse mit Zählrohren in Antikoinzidenzschaltung.** (Mh. Chem. **89**, 577–587, 1958.)

Es wird der mechanische und elektrische Aufbau einer Zählrohreinrichtung mit Antikoinzidenzschaltung für die Zwecke der Röntgenkleinwinkelanalyse beschrieben und die Brauchbarkeit der Anlage für die Vermessung sehr schwach streuender Präparate an Hand der Streukurve von 1%iger γ-Globulinlösung gezeigt. *G. Rümmler* (Frankfurt a. M.)

Peeters, H. u. *P. Vuylsteke* (Lab., St. Jans Hosp., Bruges, Belgien). **Gefärbte Substanzen als experimentelles Hilfsmittel bei der Untersuchung elektrophoretischer Methoden.** (Clin. Chim. Acta **4**, 58–61, 1959.)

Zur kontinuierlichen Verfolgung einer elektrophoretischen Untersuchung wurden verschiedene gefärbte Substanzen verwendet. Farbstoffe wie Eosin stellen ideale Hilfsmittel zur dauernden Feststellung des hydrodynamischen Faktors dar. Selbst der Verdunstungseinfluß kann bei Anwendung von Wechselstrom untersucht werden, Elektroendosmose kann mit Hilfe eines ungeladenen Moleküls wie Glukose, die man später durch Erhitzen sichtbar macht, nachgewiesen werden. Die Verfolgung der Wanderung und Fraktionierung von Proteinen wurde mit Bromphenolblau durchgeführt, einer der Substanzen, die teilweise Komplexe mit dem Albumin bilden und die Trennung während des Laufs anzeigen. Um schließlich einen

Einblick in die Pufferstruktur des Trägers, d. h. in den p_H des Systems, zu erhalten, wird ein Indikator über die getrocknete Trägersubstanz gesprüht, so daß man ein vollständiges Bild der p_H-Verteilung erhält. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Lau, E., E.-G. Kind u. *G. Roose* (Inst. f. Optik und Spektroskopie der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Berlin). **Die Schwärzungsplastik als Mittel zur photographischen Photometrie.** (Optik **15**, 162–180, 1958.)

Beschreibung des Schwärzungsplastikverfahrens, das neben den bisher bekannten Verfahren der Durchlicht-Photometrie ein neues Mittel zur wissenschaftlichen Auswertung von photographischen Aufnahmen bietet. Dieses liefert infolge der zweidimensionalen Arbeitsweise einen sofortigen anschaulichen Überblick über den Verlauf der Schwärzung auf einer photographischen Aufnahme und hat den besonderen Vorzug, auch hohe Schwärzungen noch zu erfassen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lohss, F. u. *E. Kallee* (Med. Univ.-Klinik u. Poliklinik, Tübingen). **Spurennachweis von Albumin durch Analyse von Antigen-Antikörper-Präzipitaten.** (Clin. Chim. Acta **4**, 127–133, 1959.)

Extrem geringe Albuminmengen lassen sich durch Extraktion von radio-jodiertem Albumin aus Antigen (= AG)-Antikörper (= AB)-Fällungen mit Trichloressigsäure (= TCA) und Aceton (= Ac) gewinnen. Durch diese Prozedur werden die Globuline denaturiert, während Albumin seine spezifische elektrophoretische Beweglichkeit sowie seine immunologischen Eigenschaften beibehält. 200 $\mu\gamma$ von radio-jodiertem Serumalbumin wurden zu 2 ml Analbuminämieserum zugesetzt und immunologisch gefällt. 70% des gefällten Serums ließen sich mit TCA-Ac extrahieren und durch Autoradiographien von Papierelektrophoresestreifen direkt nachweisen. Um mehr als eine Zehnerpotenz niedrigere Mengen sind noch erfaßbar. Nach der Extraktion mit TCA-Ac eines AG-AB-Präzipitats, das man aus 10 ml radiojodierten Analbuminämieserums erhielt, ließ sich kein Albumin nachweisen. Wenn auch das verwendete Antihumanalbuminserum anscheinend eine ziemliche Spezifität besaß, ließen sich doch nur 13% des AG aus dem AG-AB-Präzipitat entfernen, und der Extrakt bestand aus 2 Komponenten, wie die Autoradiogramme der Papierelektrophorese zeigten. Die eine von diesen wanderte wenig schneller als Albumin, die andere langsamer (zwischen Albumin und α_1-Globulin). Ein sicherer Nachweis von Albuminspuren bei der von *Bennhold* beschriebenen Defektdysproteinämie ließ sich somit nicht erbringen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mach, O. u. *L. Müller* (*Vúvet*, Res. Inst. for Vacuum Electronics, Praha, CSR.). **Messung des Elastizitätsmoduls durch Bestimmung der Eigenfrequenz von Querschwingungen.** (Silikáty **2**, 356 bis 361, 1958.)

Eine bisher kaum übliche Methode zur Bestimmung des *Young*schen Elastizitätsmoduls wird beschrieben. Diese beruht auf dem Prinzip der Resonanz einer stäbchenförmigen Probe bei Erreichung der Eigenfrequenz von Querschwingungen. Die Schwingungen werden der Probe, deren eines Ende in einem Tonabnehmer befestigt ist, mit Hilfe eines Tongenerators zugeführt. Da das eine Ende der Probe festgeschraubt ist, während das andere frei schwingen kann, ist über die ganze Menge des Probestückes ausschließlich eine ungerade Zahl von Viertelwellen verteilt. Die Resonanz wird mühelos mit freiem Auge als größte Schwingungsweite der stehenden Schwingungsbewegung bestimmt. Diese Methode hat sich als besonders geeignet für Elastizitätsmodulmessungen an Gläsern erwiesen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Amelung, U. u. *A. Lohmann* (Physik. Inst. der T. H. Braunschweig). **Interferenzmikroskopische Messungen an kleinen Phasenobjekten (Blutkörperchen).** (Optik **15**, 289–292, 1958.)

Nach *Barer* läßt sich aus Phasenmessungen an roten Blutkörperchen auf den Proteingehalt dieser Teilchen schließen. Dazu wurde eine Phasenmeßmethode entwickelt, bei der ein Interferenzmikroskop ohne Strahlenwiedervereinigung benützt wird. Durch geeignete optische Hilfsmittel wird virtuell eine Kante an den zu untersuchenden Stellen des Phasenobjektes erzeugt, so daß die Phasenmessung die Vorteile einer genauen und scharf lokalisierten Halbschattenmethode hat.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Haas, H. (Dtsch. Amt für Maß u. Gewicht der DDR, Berlin). **Über eine Lichtzeigeranordnung für Nullinstrumente.** (Optik **15**, 135–137, 1958.)

Beschreibung einer einfachen optischen Anordnung, die unter Verwendung eines Porroprismas von einem Lichtzeiger eines Nullinstruments ein Doppelbild entwirft, wobei auf einer unbezifferten Skala die Nullstellung am Zusammenfallen der beiden Marken erkannt wird. Dabei wird der gegenseitige Abstand der Lichtmarken gegenüber dem Abstand eines einzelnen Zeigers in einer Skalenmarke verdoppelt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Hammer, O. u. *A. Lohmann* (Phys. Inst. der T. H. Braunschweig). **Ein Monochromator auf der Basis der Totalreflexionsgrenze.** (Optik **15**, 30–42, 1958.)

Beschreibung eines neuen Monochromators, bei dem das Licht in üblicher Weise durch Brechung zerlegt wird. Zur Isolierung des gewünschten Spektralbereichs vom Rest des Spektrums wird die scharfe Kante zwischen Totalreflexion und partieller Reflexion ausgenützt. Ein experimentelles Beispiel ergab 300 Å Halbwertsbreite bei 65% Transparenz. Verbesserungsmöglichkeiten werden diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Jakubec, I. (Inst. f. pharmaz. Chem. der Pharmaz. Fak., Brno, ČSR.). **Papierchromatographie mit Einphasensystemen. I. Einfluß der Sättigung des Papiers mit Dämpfen auf die Lage der Flecke.** (Collect. Czech.-Slov. Commun. **24**, 616–623, 1959.)

Der Einfluß der Sättigung des Papiers auf die Lage der Flecke beim Chromatographieren mit wäßrigen Elektrolytlösungen wurde studiert und eine die Wechselbeziehungen dieser Größen angebende Formel abgeleitet. Die Ergebnisse führen zu der Empfehlung, an Stelle der stark beeinflußten R_F-Werte die Lage der Flecke in aus den R_F-Werten mit Hilfe der angegebenen Formel errechneten R-Werten anzugeben. Die Verwendung dieses Verfahrens bei der Verfolgung des chromatographischen Verhaltens einer Substanz in Systemen unterschiedlicher Zusammensetzung wird an einigen Beispielen demonstriert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Boehm, H.-P. u. *W. Gromes* (Eduard-Zintl-Inst., Techn. Hochschule, Darmstadt). **Bestimmung der spezifischen Oberfläche hydrophiler Stoffe aus der Phenol-Adsorption.** (Angew. Chem. **71**, 65–69, 1959.)

Die BET-Gleichung der Mehrschichtenadsorption läßt sich auch auf die Adsorption von in unpolaren Lösungsmitteln gelöstem Phenol an hydrophilen Oberflächen anwenden. Die aus der Phenol-Adsorptionsisotherme erhaltenen spezifischen Oberflächen stimmen mit den aus der Stickstoff-Adsorption berechneten Werten überein. Die Konstante der BET-Gleichung hat im gleichen Lösungsmittel für gleichgeartete Oberflächen stets nahezu den gleichen Wert. Es ist daher möglich, die spezifische Oberfläche aus einem Adsorptionswert zu bestimmen. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Edmonds, S. M. u. *M. Mattikow* (City College of New York and Refining Unincorporated, New York, N.Y., USA). **Die Bestimmung von Seife in veredeltem Pflanzenöl mit Hilfe eines Flammenphotometers.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. **35**, 680–681, 1958.)

Zur Bestimmung von Natriumseife in veredeltem Pflanzenöl wurde von den Autoren eine Methode entwickelt. Das Öl wird mit Salzsäure extrahiert, und die Bestimmung des Natriums in dem wäßrigen Extrakt erfolgt mit Hilfe eines Flammenphotometers. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Glemser, O. und *G. Rieck* (Anorg.-chem. Inst. d. Univ. Göttingen). **Chromatographische Trennung von Chlorophyll-a und -b an Eisenoxyd.** (Naturwiss. **45**, 569, 1958.)

Diskussion der Schwierigkeiten wegen Ähnlichkeit und leichter Zersetzbarkeit der beiden Chlorophylle; Erfolg mittels Säulentechnik mit Eisen-(III)-hydroxyd. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Klinkhammer, F. (Exper.-therapeut. Abt. – Biochem. Labor – d. Chem.-pharmazeut. Fabrik Schaper & Brümmer, Salzgitter-Ringelheim). **Ein neues Nachweisreagens auf Phenole für die Papierchromatographie.** (Naturwiss. **45**, 571, 1958.)

Die Nachweisgrenze des Verfahrens liegt bei 10 bis 15 γ. Angewandt werden als Sprühmittel wäßrige Ammoniumvanadatlösung und anschließend auf das noch feuchte Chromatogramm eine Lösung von 0,5 g *p*-Anisidin in 2 ml Orthophosphorsäure, nachdem mit absol. Alkohol auf 100 ml aufgefüllt und der Phosphatniederschlag filtriert wurde. An der Färbung kenntlich sind Quercetin (gelb), Quercitrin (braun), Kaffeesäure (rot), Chlorogensäure (rosa), Ferulasäure (grau-grün), *d*-Catechin (grau-braun) und Phloroglucin (blaugrün). *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Stárka, L. und *J. Živný* (Forsch.-Inst. f. Endokrinologie, Prag 2, ČSR.). **Die Verwendung von Triäthylenglykol als stationäre Phase bei der papierchromatographischen Trennung der 17-Ketosteroide.** (Naturwiss. **45**, 570–571, 1958.)

Zur Trennung besonders der weniger polaren Ketosteroide Dehydroepiandro-, Epiandro- und Androsteron hat sich die genannte Verbindung als stationäre Phase zusammen mit Petroläther als mobiler Phase in absteigender Anordnung und zur Identifizierung das *Zimmermann*sche Reagens bewährt. Die R_f-Werte werden angeführt.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Stockx, J. (Labor. voor Fysiolog. Scheikunde, Rijks Universiteit, Gent, Belgien). **Die Trennung zyklischer Nucleotide mittels Papierchromatographie.** (Naturwiss. **45**, 570, 1958.)

Mittels schwach alkalischer Lösung aus $(NH_4)_2CO_3$, H_2O und Isopropanol werden Zyklophosphate des Adenosin, Cytidin und Uridin getrennt. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

Wahler, B. E. (Arbeitsst. f. Kreislaufforschg. d. Dtsch. Akad. d. Wiss. Berlin, Arbeitsgr. f. Biochemie, Berlin-Buch). **Zur papierchromatographischen Bestimmung des Phosphokreatins.** (Naturwiss. **46**, 16, 1959.)

Mittels 70 Vol.-% einer Azeton/Isopropylacetat/tert. Butanol-Mischung 2:1:4 und 30 Vol.-% 0,1 mol. Natriumsuccinatpuffer gelingt bei 20° und mit angereicherten Trichloressigsäure- bzw. Perchlorsäure-Extrakten von Gehirn und Herzmuskel auf säure- und komplex-gewaschenem Whatman 3 MM eine Auftrennung, welche Orthophosphat und Phosphokreatin bzw. Phosphoglycocyamin quantitativ auswerten läßt. Auch für die Bestimmung molybdat-labiler N-Phosphorsäure wird eine Technik angegeben. *H. H. Pfeiffer* (Bremen)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Riese, W. A. (Zürich, Schweiz). **Plastisol-Schaumprodukte.** (Kunststoffe **48**, 596–597, 1958.)

Durch Einarbeiten von Treibmitteln in Plastisole und nachfolgendes Erhitzen auf die Geliertemperatur lassen sich Weich-PVC-Schäume mit offenen oder geschlossenen Zellen herstellen. Für die Rezeptur und Herstellung der Schäume werden allgemeine Hinweise von praktischem Interesse gegeben. *A. Giller* (Wiesbaden)

Turunen, L. u. *B. Berndtsson* (Göteborg, Schweden). **Einfluß verschiedener Faktoren auf die Härtung ungesättigter Polyester bei erhöhten Temperaturen.** (Kunststoffe **49**, 9–14, 1959.)

Aus zwei ungesättigten Polyestern, die mit Styrol oder mit Diallylphthalat modifiziert worden waren, und imprägnierten oder nicht imprägnierten Glasgeweben wurden Polyester-Formteile unter verschiedenen Preßbedingungen hergestellt. Zu hohe Preßtemperaturen führten zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, während verlängerte Preßzeiten bei höheren Temperaturen ohne wesentlichen Nachteil sind. Optimale Eigenschaften werden bei relativ niedrigen Temperaturen mit entsprechend verlängerter Preßzeit erhalten. Die optimalen Werte der mechanischen Eigenschaften waren von der Art des Polyesters und des Monomeren kaum abhängig.

Prüfungen an in Wasser gekochten Proben ergaben wesentlich schlechtere Ergebnisse, deren Ursachen diskutiert werden.
A. Giller (Wiesbaden)

Hechelhammer, W. u. *G. Peilstöcker* (Anwendungstechn. Abtlg. Kunststoffe der Farbenfabriken Bayer, Krefeld-Uerdingen). **Makrolon, ein thermoplastischer Kunststoff aus der Gruppe der Polycarbonate. I. Herstellung und Eigenschaften.** (Kunststoffe **49**, 3–8, 1959.)

Makrolon ist ein thermoplastischer Polyester der Kohlensäure, der aus 4,4'-Dioxydiphenyl-2,2-propan durch Phosgenierung oder Umesterung von Diphenylcarbonat erhalten wird.

Das Molekulargewicht des Handelsproduktes liegt etwa zwischen 25,000–70,000. Die Dichte beträgt 1,20. der Brechungsindex $n_{D\,20} = 1{,}5879$.

Makrolon kann bis auf etwa 310°–340° erhitzt werden und läßt sich am besten bei 220°–320° verformen. Daraus hergestellte Formkörper sind außerordentlich dimensionsstabil. Die besonderen Eigenarten dieses Polycarbonattypes ergeben sich aus dem chem. Aufbau. Seine Moleküle sind außerordentlich steif, und die freie Drehbarkeit der aromatischen Ringe ist stark behindert.

Teilweise ist die Struktur kristallin. Eine Nachkristallisation ist möglich, ohne daß Trübung oder Schrumpfung eintritt. Das Material ist bei sehr hoher Zähigkeit hart und steif, weist aber eine federnde Elastizität auf und dehnt sich bei Zugbeanspruchung nur sehr wenig. Es ist bis 135° verwendbar und hat eine ungewöhnlich gute Kälteschlagfestigkeit. Die elektrischen Eigenschaften sind gut und wenig temperaturabhängig. Feuchtigkeit und Witterung haben nur geringen Einfluß.

Hinsichtlich der chemischen Beständigkeit ähnelt das Polycarbonat dem Polystyrol oder dem Polymethacrylat. Von Alkalilaugen, Ammoniak und Aminen wird es zerstört. Leicht löslich ist es z. B. in Methylenchlorid und Cyclohexanon.

A. Giller (Wiesbaden)

Nowak, P. u. *E. Steinbacher* (Chem. Zentrallabor der AEG, Kassel). **Über das thermische Alterungsverhalten von Bisphenol-Epoxydharz-Systemen.** (Kunststoffe **48**, 558–563, 1958.)

Bisphenol-Epoxydharze wurden mit 0,5–1,0 Mol Phthalsäureanhydrid je Epoxydgruppe 14 Stunden bei 120° zu Stäben gehärtet und anschließend bei Temperaturen von 120°–180° bis zu 29 Wochen gealtert. An den Harzproben wurden Torsionsschwingungsmessungen und Schwundmessungen vorgenommen.

Erstere ergaben, daß bei einem bestimmten Verhältnis der Reaktionskomponenten die Änderungen der Eigenschaften während der Alterung ein Minimum besitzen, dessen Lage und Breite bei gegebener Alterungszeit von der Alterungstemperatur abhängig ist. Die Schwundmessungen zeigen, daß der Gesamthärtungsschwund in dem Mischungsbereich ein Minimum hat, in dem Torsionsschwingungsmessungen ein günstiges Alterungsverhalten aufzeigen.

A. Giller (Wiesbaden)

Smith, D. C. (Dep. of Prosthetics, Turner Dental School, Manchester 15, Großbritannien). **Oberfläche von Bruchstellen bei Polymethyl-Methacrylaten.** (Nature **182**, 132–133, 1958.)

An den diskontinuierlichen Stellen, bei Mikrorissen und Einschlüssen entstehen bei Plastik- und Glasmaterialein nach einem Hauptbruch kleine sekundäre Risse. Das Gußrohmaterial zeigt bei Bruchschäden andere Verhältnisse als das fertig geformte Werkstück. Durch Oberflächenätzung mit Salpetersäure erwies sich das Rohmaterial als makroskopisch homogen, während das verformte Kernstruktur zeigte. Deshalb entstehen beim Rohmaterial mit seinen wenigen Fehlstellen sich schnell über einen größeren Bereich ausdehnende Sekundärrisse. Beim fertig verformten Gegenstand führt die große Zahl von diskontinuierlichen Stellen zur spontanen Entstehung sehr vieler kleiner Risse. Auch Unterschiede in Ermüdungserscheinungen hängen damit zusammen. Ein ähnliches Phänomen wurde bei gepreßtem Polystyrol beobachtet.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Bruin, P. (Amsterdam). **Epoxyharze, ihre Durchhärtung und ihre Anwendung in Farben und Lacken.** (Industrie-Anzeiger **91**, 1378–1381, 1958.)

Die handelsüblichen Epoxyharze besitzen besondere Eigenschaften, wie z. B. gute Haftung auf verschiedenem Untergrund, große Beständigkeit gegenüber Chemikalien und hohe Flexibilität, allerdings nur nach einer zweckmäßigen Durchhärtung. Ein Studium der Möglichkeiten der Durchhärtung ist daher für die Anwendung dieser Harze wesentlich. In dem Zusammenhang wird zunächst eine Übersicht über die vorliegenden Kenntnisse von der Durchhärtung der Epoxyharze gegeben. Es folgt ein allgemeiner Überblick über ihre verschiedenen Anwendungsbereiche, und zwar unter besonderer Berücksichtigung der Einsatzmöglichkeiten für Farben und Lacke.

F. Peters (Hagen/W.)

Novak, P. u. *F. Weber* (Kassel). **Epoxydharze und ihre Verwendung in der Elektrotechnik.** (ETZ-**10**, 101–107, 1958.)

Nach einem allgemeinen Überblick und Beschreibung der Merkmale und Eigenschaften der Epoxydharze, wie z. T. Temperaturabhängigkeit des Schubmoduls und der Dämpfung, dielektrische Verluste, Wasseraufnahme, Alterungsbeständigkeit, wird gezeigt, daß mit Hilfe dieser Harze Isolations- und Werkstoffprobleme gelöst werden, wie sie vor einem Jahrzehnt in der Elektrotechnik noch nicht erwartet werden konnten. An Hand von Anwendungsbeispielen werden bereits vorliegende praktische Erfahrungen aufgezeigt.

F. Peters (Hagen/W.)

Kennedy, J., R. V. Davies, H. Small u. *B. K. Robinson* (Atomic Energy Res. Establishm. Harwell, Didcot, Berks., Großbritannien). **Die Adsorption von Kationen durch ionische phosphorierte Polymere.** (J. Appl. Chem. **9**, 32–38, 1959.)

Es werden die Adsorptionseigenschaften von ionischen Dialkylphosphatpolymeren untersucht. Polymeres Natriumdialkylphosphat trennt sechswertiges Uran quantitativ von den Erdalkalien Strontium und Calcium. Im Gegensatz zu den quantitativen Trennungen des Urans von anderen Kationen stört die Anwesenheit von Schwefelsäure, sowie von Nitrat-, Chlorid- und Perchlorationen nicht. Das Eluieren des adsorbierten Urans erfolgt mit Sodalösung. Die Trennung von Thorium und von Spaltprodukten mit β-Aktivität (nach mehrstündigem Zerfall) betrug unter ähnlichen Bedingungen 91 bzw. 92%.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Ho, P.-L. u. *L.-R. Chien* (Dept. of Chem., Univ. Nankai, Chinesische Volksrepublik). **Herstellung und Bestimmung der Eigenschaften von Ionenaustauscherharzen. II. Harz vom Polystyrol-Phosphonsäure-Typus.** (Acta Chimica Sinica **24**, 295–299, 1958.)

Kationenaustauscherharze des Phosphonsäuretypus mit verschiedenen Durchmessern zwischen 0,15 und 0,75 mm und verschiedenen Verzweigungsgraden wurden hergestellt durch Copolymerisation von Styrol-divinylbenzol, deren anschließende Reaktion mit Phosphortrichlorid bei Gegenwart von Aluminiumtrichlorid folgte und schließlich Oxydation mit Salpetersäure. Kapazität, Quellung und Feuchtigkeitsgehalt ändern sich umgekehrt proportional der Zunahme des Verzweigungsgrades, ebenso mit der Teilchengröße des Harzes. Aus den Ergebnissen der Phosphoranalysen und aus Kapa-

zitätsbestimmungen ergibt sich, daß jeder Benzolring annähernd 0,76 bis 0,85 Phosphoratome enthält, die hauptsächlich als Phosphonsäure vorliegen. Potentiometrische Titration ergibt, daß es sich bei den Harzen um dibasische Säuren handelt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mönch, E. u. *T. Hautmann* (T. H., München). **Untersuchung einiger Kunststoffe auf ihre Eignung als photoplastisches Modellmaterial.** (Z. angew. Phys. **11**, 35–39, 1958.)

Zwölf in Deutschland handelsübliche Kunststoffe wurden auf ihre Eignung für photoplastische Versuche geprüft. „Cellidor B" ist für die Wiedergabe von Spannungszuständen in weichem Stahl dem Zelluloid etwa gleichwertig. „Leguval T 20 T 80" eignet sich für die Untersuchung von Spannungszuständen, die in einem Metall mit Verfestigung auftreten. Bemerkenswert ist, daß es den besonderen photoplastischen Effekt, der bei Polystyrol bisher nur im Druckbereich bekannt war, auch bei Zugspannungen aufweist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sata, T. u. *M. Mizuno* (Kagaku-kenkyo-Jo Hōkoku, Komagome, Bunkyō-ku, Tokyo, Japan). **Abnutzcharakteristiken von Nylon-Formlingen.** (Rep. Sci. Res. Inst. Komagome **33**, 45–52, 1957.)

Abnutzung und Reibung von Nylon-Formlingen wurden hinsichtlich des Einflusses von abgetragenen Nylon-Spänen und entwickelter Wärme untersucht, ferner auch die Sicherheitsgrenzen in einem weiten Bereich der Gleitgeschwindigkeit und des Kontaktdruckes nach verschiedenen Testmethoden geprüft. Dabei wurden folgende Ergebnisse erzielt: der Reibungswiderstand ist bei geringen Gleitgeschwindigkeiten schwach, was man auf einen Schutz der Reiboberfläche durch abgetragene Späne zurückführt. Oberhalb einer bestimmten, der sogenannten „kritischen", Gleitgeschwindigkeit wird durch die entwickelte Hitze die Abnutzung groß. Der Wert der kritischen Geschwindigkeit nimmt mit steigendem Kontaktdruck ab. Im Falle einer Nylon-Stahl-Kombination ist die kritische Geschwindigkeit wesentlich höher als bei Nylon-Nylon-Kontakten. Sind dem Nylon 10% Graphit beigemischt, so steigt der Wert der kritischen Geschwindigkeit um etwa 50%. Bei der kritischen Geschwindigkeit beträgt die Oberflächentemperatur zwischen 150° und 180°, was der Erweichungstemperatur für Nylon entspricht. Die Sicherheitsgrenze für Nylon-Stahl-Kombinationen ist gegeben durch die Formel $p^2V = 140000$. Ist das Nylon mit Graphit vermischt, so ist in dieser Formel „230000" einzusetzen. Im Falle der Graphit-Nylon-Stahl-Kombination ist der Reibungskoeffizient geringer als bei Nylon-Stahl. Somit ist dann auch die Oberflächentemperatur geringer, und der Wert der kritischen Geschwindigkeit liegt höher.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Teeter, H. M., L. E. Gast u. *J. C. Cowan* (Northern Utilizat. Res. and Developm. Div., Agricultural Res. Service, U.S. Dept. of Agricult., Peoria, Ill., USA). **Aussichtsreiche Substanzen für Schutzüberzüge. Vinyläther von polyungesättigten Fettalkoholen.** (Ind. Engg. Chem. **50**, 1703–1704, 1958.)

Vinyläther ungesättigter Fettalkohole, die aus Leinöl und Sojabohnenöl stammen, bilden mit anderen Vinyläthern Polymerisate oder Copolymerisate, die als Substanzen für Schutzüberzüge vielversprechende Aussichten haben. Die Eigenschaften der Produkte können durch die Art der Herstellung variiert werden, je nachdem man die harten, flexiblen, durch 10minütiges Erhitzen auf 200° C sich bildenden Filme mit oder ohne Trockner bzw. durch Lufttrocknung von einstündiger Dauer herstellt. Die Filme haften auf Metallen, auch auf Gußeisen und Aluminium, ausgezeichnet und sind gegen Wasser, Alkali und Säure äußerst beständig.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Thomas, J. B., F. J. M. Daemen u. *A. Schaap* (Biophys. Res. Group, Phys. Inst. of the State Univ., Utrecht, Niederlande). **Energieübertragung und Struktur der Chloroplasten.** (J. Chim. Phys. **55**, 934–941, 1958.)

Es werden Untersuchungen beschrieben, die auf das Vorhandensein einer Energieübertragung zwischen den Lamellen der Chloroplasten niederer Pflanzen hindeuten. Weitere Ergebnisse zeigen, daß die Photosynthesepigmente in den Chloroplasten von Spinat in der äußeren Oberfläche der Doppellamellen der Grana liegen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

Atlas, B. M. u. *H. Mark* (Polymer Res. Inst. Polytechn. Inst. of Brooklyn, USA). **Fortschritte auf dem Gebiet der Hochpolymeren in USA.** (Angew. Chem. **71**, 110–119, 1959.)

In den USA sind in den letzten Jahren eine Anzahl neuer kautschukelastischer Stoffe, Kunststoffe und anderer Hochmolekularen näher untersucht worden. Deren Eigenschaften, Verarbeitungsmethoden und Verwendungsmöglichkeiten werden mitgeteilt. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

Voorn, M. J. u. *J. J. Hermans* (Lab. for Inorganic and Phys. Chem., Univ. Leiden, Niederlande). **Wanderung der Verzweigung in Gummi bei hohen Temperaturen.** (J. Polymer Sci. **35**, 113–118, 1959.)

Durch Vulkanisierung des natürlichen Kautschuks im gelösten Zustande entsteht eine Netzstruktur, in der der Verknäuelungsgrad ungewöhnlich hoch ist. Diese läßt sich durch Erhitzung in eine normale Struktur überführen, doch ist dann trotz gleicher Anzahlen der Verzweigungen der Quellungsgrad im Gleichgewichtszustande in Benzol geringer. Die Ergebnisse der Quellungsversuche stehen in quantitativer Übereinstimmung mit theoretischen Voraussagen. Messungen der Spannungsrelaxation bei erhöhter Temperatur stützen die aus der Quellung gezogenen Schlußfolgerungen. Es ergibt sich, daß man bei der Berechnung von Veränderungen in der Dichte der Vernetzungen aus Änderungen der Spannung sehr vorsichtig vorgehen muß. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Bristow, G. M. u. *W. F. Watson* (The Brit. Rubber Prod. Res. Ass., 48–56 Tewin Road, Welwyn Garden City, Herts., Großbritannien.) **Kohäsionsenergiedichten von Polymeren. Teil 1. Kohäsionsenergiedichten von Kautschuksorten aus Quellungsmessungen.** (Trans. Far. Soc. **54**, 1731 bis 1741, 1958.)

Die Quellung von vulkanisiertem Naturkautschuk und acht synthetischen Kautschuksorten wurde in zahlreichen Lösungsmitteln gemessen, und Werte für x, den Wechselwirkungsparameter, wurden durch Anwendung der *Flory-Rehner*schen

Theorie daraus abgeleitet. Auf Grund der Analyse dieser Werte wurden den verschiedenen Gummiarten Kohäsionsenergiedichten zugeordnet. Die Grenzen dieser Kohäsionsenergiedichten bezüglich der Vorhersage des Verhaltens der Systeme Polymeres + Lösungsmittel werden diskutiert.
G. Reske (Frankfurt a. M.)

Bristow, G. M. u. *W. F. Watson* (The Brit. Rubber Producer's Res. Assoc., Welwyn Garden City, Herts., Großbritannien). **Kohäsionsenergiedichten von Polymeren. 2. Kohäsionsenergiedichten aus Viskositätsmessungen.** (Trans. Far. Soc. **54**, 1742–1747, 1958.)

Durch Anwendung der *Fox-Flory*-Theorie auf die Viskosität in einer Polymerenfraktion in einer geeigneten Reihe von Lösungsmitteln werden Werte für die Wechselwirkungsparameter x für Polymethylmethacrylat-Polystyrol- und Polyvinylchloridsysteme ermittelt. Die Analyse dieser Werte wie in Teil 1 führt zur Zuordnung von Kohäsionsenergiedichten zu den Polymeren. Für Natur- und Butyl-Kautschuk wird gezeigt, daß die Analysen der Viskositäts- und der Quellungsmessungen zu identischen Werten für die Kohäsionsenergiedichten führen. *G. Reske* (Frankfurt a. M.)

Dogadkin, B. A. u. *I. Beniska* (Preßburg u. Lomonossow-Inst. für Feinchemikalien-Technol., Moskau, Rußland). **Die Wirkungsweise von Vulkanisationsaktivatoren.** (Kolloidn. Zhurnal **18**, 167 bis 179, 1956. Vgl. Colloid J. **18**, 161–170, 1956. Vgl. Rubber Chem. Technol. **31**, 329–342, 1958.)

In der Arbeit werden die Ergebnisse einiger kinetischer Studien der unbeschleunigten, der durch Merkaptobenzothiazol (MBT) und der durch Diphenylguanidin (DPG) beschleunigten Schwefelvulkanisation von SKB-Kautschuk wiedergegeben und erörtert. Bei den Experimenten wurde vor allem untersucht, welchen Einfluß Zinkoxyd und Stearinzusätze bei den genannten Vulkanisationen auf die Zunahme des gebundenen Schwefels, auf die Zunahme des Zinksulfides, auf die Isotopenaustauschreaktionen des Schwefels und auf die Zunahme, sowie die Zahl und Art der Vernetzungen haben. Die erhaltenen Resultate deuten daraufhin, daß die wesentliche Rolle der Vulkanisationsaktivatoren nicht in ihrem Einfluß auf den kinetischen Verlauf, sondern in ihrem Einfluß auf die Natur der Bindungen im Vulkanisat besteht.
M. Cherubim (Hannover)

Dogadkin, B. A., B. Lukin, Z. Tarasova, Z. Skorodumova u. *I. Tutorskiĭ* (Forschungsinst. der Reifenind., Moskau, UdSSR). **Die Theorie der Kautschukverstärkung: Die Reaktion von Aktivruß mit Schwefel und Kautschuk.** (Kolloidn. Zhurnal **18**, 413–419, 1956. Vgl. Colloid J. **18**, 407 bis 412, 1956. Vgl. Rubber Chem. Technol. **31**, 361–368, 1958.)

Aktiver Kanalruß kann mit gelöstem Schwefel chemisch reagieren, und die Größe der Rußteilchen steigt dabei an. Wird der Aktivruß vor der Verwendung hydriert, dann wird dadurch die Menge des gebundenen Schwefels vermehrt, und beim Vermischen solchen hydrierten Rußes mit Kautschuk auf der Walze erhält man höhere Anteile an unlöslichem Kautschuk. Bei der Vulkanisation in Anwesenheit von hydriertem Ruß aber werden die Menge des gebundenen Schwefels, der Modul und die Spannung vergrößert. Daraus kann man entnehmen, daß die Verstärkerwirkung des Rußes auch in einer Veränderung der Vulkanisatsstrukturen besteht. Möglicherweise werden Rußteilchen untereinander und auch mit Kautschukmolekülen verknüpft. *M. Cherubim* (Hannover)

Dogadkin, B. u. *I. Tutorskiĭ* (Lomonossow-Inst. für Feinchemikalientechnologie, Moskau, UdSSR). **Der Mechanismus der Beschleunigerwirkung. Die Reaktion von Mercaptobenzothiazol mit Schwefel.** (Doklady Akad. Nauk SSSR **108**, 259–262, 1956. Rubber Chem. Technol. **31**, 343 bis 347, 1958.)

Im Zusammenhang mit ihren Studien zur Aufklärung der durch Mercaptobenzothiazol beschleunigten Schwefelvulkanisation wurde die Reaktion des MBT mit elementarem Schwefel in der Schmelze und in Lösungsmitteln wie Vaselinöl und Xylol (138°C) untersucht. Der Verlauf der Reaktion wurde an dem freiwerdenden Schwefelwasserstoff, der durch Stickstoff ausgetrieben und in einer Cadmiumchloridlösung aufgefangen wurde, untersucht. Die Bildung des Schwefelwasserstoffs war in den gemessenen Bereichen praktisch von nullter Ordnung, da nur ein relativ sehr geringer MBT-Anteil umgesetzt wurde. Das MBT ging dabei in ein MBT-Polysulfid über. Wurde die Umsetzung in geschlossenen Ampullen bei 140° vorgenommen, so stellte sich ein Gleichgewicht ein, in dem aber nur geringe Mengen an H_2S vorlagen. Vor allem aber die hohe Aktivierungsenergie der Reaktion zwischen MBT und elementarem Schwefel (33,5 kcal/Mol) deutet darauf hin, daß diese Reaktion zu langsam ist, um – wie es von *Fischer* angenommen wurde – eine wesentliche Rolle bei der Vulkanisation des Kautschuks durch Schwefel und MBT zu spielen. *M. Cherubim* (Hannover)

Fletcher, W. P. u. *S. G. Fogg* (Brit. Rubber Prod. Res. Ass., Welwyn Garden City, Herts., England.) **Die Wärmealterung von Naturkautschukvulkanisaten, die mit Tetramethylthiuramdisulfid hergestellt wurden.** (Rubber J. and Intern. Plast., Jan. 4, 1958. Vgl. Rubber Chem. Technol. **31**, 327 bis 328, 1958.)

Seit langem ist bekannt, daß Naturkautschukvulkanisate, die mit Tetramethylthiuramdisulfid (TMTD) bei Abwesenheit von Schwefel hergestellt werden, hervorragende Alterungseigenschaften besitzen. Da nun *W. Scheele* u. Mitarb. gezeigt haben, daß bei der Thiuramvulkanisation $^2/_3$ des TMTD in Zinkdimethyldithiocarbaminat (ZnDMDC) übergehen, und da gerade die Dithiocarbaminate, so auch ZnDMDC, den Abbau von TMTD-vernetztem Kautschuk verzögern sollen, kann man annehmen, daß gerade das im Verlaufe der Vulkanisation entstehende ZnDMDC die Wärmealterungseigenschaften der TMTD-Vulkanisate begünstigt. Durch Versuche der Autoren, die die Änderung der Spannung der Bruchdehnung und des Moduls (100%) bei Wärmealterung prüften, wobei die Eigenschaften von nicht extrahierten TMTD-Vulkanisaten, von extrahierten TMTD-Vulkanisaten und von extrahierten TMTD-Vulkanisaten mit ZnDMDC-Zusatz verglichen wurden, konnte diese Annahme bestätigt werden. Zu beachten ist, daß die Alterungsversuche, die $1–7^1/_2$ Tage dauerten, bei 100°C vorgenommen wurden. *M. Cherubim* (Hannover)

Gent, A. N. (Brit. Rubber Prod. Res. Ass., Welwyn Garden City, Großbritannien). **Die Verteilung der Belastung und der Oberflächenspannung bei flachen Kautschukpolstern.** (Rubber Chem. Technol. **31**, 395–414, 1958.)

Es wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, in deren Verlauf die Verteilung der Belastung bei Kompression flacher Kautschukpolster und die Festigkeitsverteilung an Kautschukoberflächen experimentell ermittelt wurden. Im ersteren Falle konnten die Zusammenhänge durch eine einfache empirische Gleichung wiedergegeben werden.

M. Cherubim (Hannover)

Dogadkin, B. A., I. A. Tutorskiĭ u. *D. M. Pevzner* (Moskau, UdSSR). **Der Mechanismus der Vulkanisation und des Abbaus auf der Walze in Gegenwart von 2-Mercaptobenzothiazol.** (Proc. of Academy of Sciences of the USSR. Phys. Chem. Section Engl. Translat. by Consult. Bureau. Inc. **112**, 35–38, 1957. Doklady Akad. Nauk. SSSR **112**, 449–452, 1957. Vgl. Rubber Chem. Technol. **31**, 348–352, 1958.)

Es wurde die Kinetik der Schwefeladdition und der MBT-Addition für die durch Mercaptobenzothiazol (MBT) beschleunigte Schwefelvulkanisation bei 121° gemessen. Dabei wurde der gebundene Schwefel durch Oxydation des mit Aceton extrahierten Vulkanisats bestimmt und das gebundene MBT dadurch festgestellt, daß mit einem durch ^{35}S-markierten MBT gearbeitet und das im Vulkanisat gebundene MBT nach der Extraktion des Vulkanisats radiometrisch ermittelt wurde. Die Untersuchungen ergaben, daß die Schwefel- und die Beschleunigeraddition in ähnlicher Weise erfolgen, daß aber durch Zinkoxydzusatz nur die Beschleunigeraddition vermehrt wird. Ein Teil des MBT wird bereits beim Einmischen auf der Walze gebunden, und da eine Fraktionierung dieser Mischungen zeigte, daß gerade die (abgebauten) Fraktionen niederen Molekulargewichts viel MBT enthielten, muß man annehmen, daß das MBT durch die beim Mastizieren entstehenden Kohlenwasserstoffradikale gebunden wird. Das so gebundene MBT besitzt noch eine – allerdings schwächere – Beschleunigerwirksamkeit. – Die Aktivierungsenergie für die Vulkanisation beträgt 20,6 kcal/Mol. Zunächst wird dabei eine Zwischenverbindung aus MBT und Schwefel gebildet, die dann unter Radikalbildung zerfällt. Die Radikale bewirken dann die Vulkanisation.

M. Cherubim (Hannover)

Palinchak, S. T., E. E. McSweeney, W. J. Mueller u. *P. B. Stickney* (Battelle-Inst., Columbus O., USA). **Die Bound-Rubber-Bildung und die mechanischen Eigenschaften von Dienpolymeren.** (Rubber Chem. Technol. **31**, 374–386, 1958.)

In der Arbeit wurden die Zusammenhänge zwischen der Bound-Rubber-Bildung und den physikalisch-technischen Eigenschaften der Vulkanisate, so der Spannung, dem Modul und dem Abriebwiderstand festgestellt. Offensichtlich sind der Modul und der Abrieb Funktionen der Reaktionen zwischen den jeweiligen Pigmenten und Polymeren.

M. Cherubim (Hannover)

Scheele, W. u. *H. D. Stemmer* (Kautschukinst. a. d. T.H. Hannover). **Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 22. Die thermische Vulkanisation synthetischer Kautschuke.** (Kautschuk u. Gummi **11**, WT 325–WT 331, 1958.)

Bekanntlich können synthet. Kautschuke wie Perbunan und Buna im Gegensatz zu Naturkautschuk bei höheren Temperaturen spontan vernetzen. Die Kinetik dieser sogenannten thermischen Vulkanisation wurde in der vorliegenden Arbeit am Perbunan N 2818 bei An- und Abwesenheit von Zusätzen untersucht. Dabei wurde gefunden, daß die thermische Vulkanisation des Perbunans sehr langsam verläuft, dem Zeitgesetz 2. Ordnung gehorcht, einem (temperaturunabhängigen) Vernetzungswert zustrebt und eine Aktivierungsenergie von 23,3 kcal/Mol hat. Da Naturkautschuk als cis-1,4-Polyisopren keine thermische Vernetzung zeigt, kann man wohl schließen, daß die thermische Vulkanisation des Perbunans von den durch 1,2-Addition des Butadiens entstandenen Vinyl-Seitenketten der Fadenmoleküle ausgeht. – Durch Zusatz von Mercaptobenzothiazol (MBT) wird die Gesschwindigkeit der thermischen Vulkanisation nach einer Inkubationszeit erhöht, wobei die Erhöhung mit dem MBT-Gehalt zunimmt. Eine zusätzliche Vernetzung, d. h. eine Veränderung der Grenz-Gleichgewichtsquellung, findet dabei aber nicht statt. – Eine ähnliche Wirkung übt auch Dibenzothiazolyldisulfid (MBTS) aus, das im Verlaufe der Umsetzung völlig verbraucht wird, wobei es zum Teil in MBT übergeht. Die MBT-Bildung erfolgt dabei etwas langsamer als der MBTS-Verbrauch, beide Reaktionen haben aber die gleichen Reaktionsordnungen (= 1) und Aktivierungsenergien. Ihre Geschwindigkeitskonstanten sind vom MBTS-Anfangsgehalt unabhängig, und es ist daher möglich, daß das MBTS bei der Reaktion zunächst unimolekular zerfällt und daß die bei dieser Hämolyse gebildete Radikale dann die thermische Vulkanisation induzieren, wobei ein Teil des MBTS in MBT übergeführt, der andere Teil in Form von Molekülbruchstücken vom Perbunan gebunden wird. Derartige Radikalreaktionen wurden auch schon von *B. A. Dogadkin* an Hand seiner mit Buna erhaltenen Ergebnisse formuliert und diskutiert.

M. Cherubim (Hannover)

Tinyakova, E. I., E. K. Khrennikova u. *D. A. Dolgoplosk* (Inst. für Makromol. Verbindg. der Akad. der Wissensch. der UdSSR). **Die Bedeutung des Dischwefelwasserstoffs für den Vulkanisationsverlauf.** (Rubber Chem. Technol. **31**, 353–355, 1958)

Beim Erhitzen von Dischwefelwasserstoff (H_2S_2), der durch fraktionierte Destillation von Polyschwefelwasserstoff gewonnen worden war, mit 1-Penten unter Stickstoff während 15 Std. auf 50°, entstanden 62% Pentylsulfid, 12% Pentyldisulfid und 22% Pentyltetrasulfid. Da Schwefelwasserstoff bei der Reaktion nicht auftrat, wird angenommen, daß die *SH- und *S_2H-Radikale, die durch Zerfall des Dischwefelwasserstoffes entstehen, eine wesentliche Rolle beim Reaktionsverlauf spielen. Einen ähnlichen Mechanismus scheint die zu ähnlichen Reaktionsprodukten führende Umsetzung zwischen Schwefel, Monoäthanolaminen (Vulkanisationsbeschleuniger) und einem α-Olefin zu haben. So kann man schließlich auch annehmen, daß die Umsetzung zwischen Äthylendiamin und ähnlichen Verbindungen mit Schwefel, bei der im Endergebnis Schwefelwasserstoff entsteht, zunächst zur Bildung von Dischwefelwasserstoff und Polyschwefelwasserstoffen führt.

M. Cherubim (Hannover)

Stickney, P. B., E. E. McSweeney, W. J. Mueller u. *S. T. Palinchak* (Battelle-Inst., Columbus, Ohio, USA). **Die Bound-Rubber-Bildung in Dienpolymeren.** (Rubber Chem. Technol. **31**, 369 bis 373, 1958.)

Seit langem ist bekannt, daß Kautschuk durch Einmischen von Aktivruß teilweise unlöslich wird,

und es sind mancherlei Versuche unternommen worden, Beziehungen zwischen dem Unlöslichwerden, d. h. der Bound-Rubber-Bildung, der Partikelgröße des Rußes und seiner Verstärkerwirkung zu finden. In der vorliegenden Arbeit wurde das Problem im Zusammenhang mit Untersuchungen an Tieftemperaturkautschuken bearbeitet. Bei Butadien-Philblack-O-Mischungen verfolgten die Autoren die Kinetik der Bound-Rubber-Bildung zwischen 180°F und 320°F. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind mit den Theorien einer physikalischen Adsorption nicht in Übereinstimmung zu bringen, da die Bound-Rubber-Bildung irreversibel ist. Sie sprechen dagegen sehr dafür, daß die Bound-Rubber-Bildung das Ergebnis einer chemischen Reaktion ist, die durch Aktivruß katalysiert wird. Das bei dieser Reaktion entstehende Polymeren-Gel konzentriert sich um die Rußpartikelchen, und so kommt es zu einer Verstärkung. Ob dabei das Gel auch chemisch mit dem Ruß verbunden ist, muß noch offen bleiben.

M. Cherubim (Hannover)

Beniska, J. (Katedra organickej technólogie Slovenskej vysokej školy technickej v Bratislave, Tschechoslowakei), u. *B. Dogadkin.* **Einfluß von Aktivatoren auf den Vulkanisationsprozeß. II. Einfluß von Zinkoxyd auf die Struktur der Vulkanisate.** (Chemické Zvesti **12**, 376–381, 1958.)

Der Einfluß von ZnO und Stearinsäure auf die Struktur der Vulkanisate in Mischungen mit Mercapto-Benzthiazol wurde auf der Grundlage der Ergebnisse der Kinetik der Quellung untersucht. Es zeigte sich, daß ZnO in Gegenwart von Stearinsäure Geschwindigkeit und Grad der Quervernetzung der Vulkanisate ziemlich beeinflußt. An der Bildung von Querverbindungen (S-Brücken) sind mehrere Reaktionen beteiligt: die unmittelbare Vereinigung der Kautschukmoleküle mit den Schwefelbiradikalen, wobei vorwiegend Polysulfidbindungen entstehen; die Oxydation des Kautschuk-Mercaptans (der — SH-Gruppen), welche zu Mono-, Di- und Polysulfidbindungen führt; der Zerfall der Polysulfidbindungen, welche zur Entstehung neuer Querbindungen mit einer kleineren Anzahl von Schwefelatomen in den einzelnen solcher Bindungen führen, Der Effekt von ZnO auf die einzelnen Reaktionen ist verschieden: die beiden zuerst genannten werden durch ZnO aktiviert, die letzte Reaktion wird verlangsamt, weil ZnO mit dem Polysulfid-S unter Entstehung von ZnS reagiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Orr, R. S., L. B. DeLuca, A. W. Burgis u. *J. N. Grant* (New Orleans, La., USA). **Faserstruktur und mechanische Eigenschaften unbehandelter und veredelter Baumwollen.** (Text. Res. J. **29**, 144–150, 1959.)

Nach einer Übersicht über den Zusammenhang zwischen Molekültextur (übermolekularer Struktur) und mechanischen Eigenschaften von Baumwollfasern werden die Mercerisierung, die Überführung in den amorphen Zustand mittels Äthylamin, der hydrolytische Abbau, die Acetylierung und die Behandlung mit Harzen als Änderungen der (mittels Röntgendiagramm charakterisierbaren) Faserstruktur gedeutet, insbesondere wird der Einfluß des Zuges während der genannten Behandlungsarten untersucht. Die Reißfestigkeit bei sehr geringer Einspannlänge (und die entsprechende Bruchdehnung) ist eng mit der Schwärzungsverteilung der Röntgenreflexe korreliert.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Cooke, T. P. u. *P. B. Roth* (Bound Brook, N.J., USA). **Anwendungsbesonderheiten eines neuen auf Triazin-Formaldehyd aufgebauten Vernetzungsmittels für Zellulosefasern.** (Text. Res. J. **29**, 180–190, 1959.)

Es wird eine neue Knitterfestausrüstung für Baumwolle auf Triazin-Formaldehyd-Basis beschrieben (Aerotex Resin 23 Special), die nur geringe Festigkeitseinbußen bedingt, gute Hydrolyse- und Chlorbeständigkeit und gute Schmutzabweisung besitzt und keinen Fischgeruch sowie nur minimalen Formaldehydgeruch aufweist. Die Ergebnisse werden mit denen zweier handelsüblicher Ausrüstungen verglichen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

DuPré, M., jr. (New Orleans, La., USA). **Bleibende Dehnung bei Baumwolle und der physikalische Mechanismus des Knitterfestmachens.** (Text. Res. J. **29**, 151–155, 1959.)

Diskussion der verschiedenen zur Erklärung des Knitterfestmachens verwendeten Vorstellungen (Verhinderung der Gleitung zwischen den einzelnen Bauelementen der Baumwollfaser, wie Makromolekülen, Mikrofibrillen, Wachstumsschichten, wie durch vernetzende Agenzien). Es wird vorgeschlagen, zur Aufklärung des Mechanismus nach Möglichkeiten der Vernetzung entweder nur der Makromoleküle oder nur der Mikrofibrillen oder nur der Wachstumsschichten Umschau zu halten.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Smith, D. K. (Whippany, N.J., USA). **Hochfeste Fasern aus regenerierter Zellulose.** (Text. Res. J. **29**, 32–40, 1959.)

Für die Herstellung der hochfesten Fäden aus regenerierter Zellulose mit Reißfestigkeiten bis 6 g/den benutzt man neben hohen Salz- bzw. Zinksalz-Konzentrationen insbesondere Stoffe, die die Zersetzung des Xanthats verzögern bzw. die Regenerierung der Zellulose regeln, deren Wirkung aber vielleicht auch darin besteht, Zink durch Komplexbildung gegen p_H-Änderungen zu stabilisieren, wie sie z. B. bei der Diffusion ins Innere der sich bildenden Faser zu erwarten sind. Geeignete Regler sind aliphatische Amine, quaternäre Ammoniumsalze, Derivate von Polyoxyalkylenen, tertiäre Amine mit zahlreichen Hydroxylgruppen und Salze der Dithiocarbaminsäure. Textilmechanische Eigenschaften und Faserquerschnitte werden eingehend besprochen.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Warburton, F. L. **Die dynamischen mechanischen Eigenschaften von Wolle bei sehr niedrigen Frequenzen.** (J. Text. Inst. Trans. **50**, T 1–T 17, 1959.)

Die Untersuchungen erfolgten im Frequenzbereich $2 \cdot 10^{-6}$ bis 1,7 Hz. Temperaturerhöhung hat bei Wolle ähnlich wie bei anderen makromolekularen Stoffen eine erweichende Wirkung. Bei Feuchtigkeitserhöhung tritt außer dieser Wirkung auch eine Änderung der elastischen Nachwirkung und eine Abnahme der inneren Dämpfung ein.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Deeg, E., A. Dietzel und *E.-M. Amrhein* (Max-Planck-Inst. für Silikatforsch.). **Eine Anordnung zur selbsttätigen Aufzeichnung der Anisotropieverteilung in keramischen Körpern.** (Ber. Deutsche Keram. Ges. **35**, 391–398, 1958.)

In Fortsetzung einer früheren Arbeit (*A. Dietzel, E. Deeg*, Ber. Deutsche Keram. Ges. **31**, 396–401, 1954) über die Ermittlung von Anisotropien in undurchsichtigen, schlecht leitenden Körpern wurde die dort beschriebene Apparatur durch Verwendung geeigneter Antennen, die im Nahfeld ein breites, in sich homogenes Wellenbündel liefern, weiter entwickelt. Mittels der neuen Apparatur kann die Anisotropieverteilung in Analogie zu den optischen Großflächenprüfern unmittelbar sichtbar gemacht werden. Als Anisotropien werden bei Durchstrahlung mit Mikrowellen (3 cm- und 8-mm-Band) angezeigt: Grenzen der Entmischungsbereiche, Texturen, mechanische Spannungen. Dabei machen sich Spannungen viel schwächer bemerkbar als Entmischungen oder Schichtungstexturen. Die Registrierung der Anisotropien geschieht durch ein hinter dem Prüfkörper befindliches, mit KJ-Stärkepapier getränktes, auf einer Cu-Platte liegendes Papier, das sich beim Stromdurchgang im Bereiche der Anisotropie blau färbt. Einzelheiten der Apparatur müssen dem Original entnommen werden. Das Verfahren, dessen mögliche Verbesserungen noch angedeutet werden, ist geeignet, zur zerstörungsfreien Werkstoffprüfung eingesetzt zu werden. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Douglas, E. A. (Bettinger Corp. Waltham, Mass., USA). **Keramische Überzüge für die Regelung der Strahlungswärme.** (Amer. Ceram. Soc. Bull. **38**, 20–23, 1959.)

Die Arbeit erstreckt sich auf die Bestimmung der Strahlungswärme von mit keramischem Material (Email, Glasur) überzogenen niedrig legierten Stählen bei 1200° und 1500° F. Die Emission (e) von keramischem Material mit dunkelfarbigen Mühlenzuschlägen ist hoch und vergleichbar mit derjenigen oxydierter Metalle mit Werten von etwa $e = 0{,}90$–$1{,}00$. Bei hellen (weißen) Zuschlägen liegen die Werte für e wesentlich tiefer, wobei Feldspat, Zirkonspinell und Treopax mit e zwischen 0,20 und 0,30 die besten Ergebnisse zeigten. Die Menge der Glasphase und die Reinheit des Mühlenzusatzes beeinflussen die Werte von e.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Flörke, O. W. (Max-Planck-Inst. für Silikatforsch., Würzburg). **Über Kieselsäurekristalle in Gläsern.** (Glastechn. Ber. **32**, 1–9, 1959.)

Die Arbeit stellt im wesentlichen eine auf das Auftreten der SiO_2-Modifikationen in technischen Gläsern beschränkte Zusammenfassung der Ergebnisse des Verf. ab 1955 über die Abgrenzungen der Cristobalit-Tridymit-Phase im *Fenner*schen Einstoffsystem SiO_2 dar. Obgleich dieses System bis heute nur unwesentliche Änderungen erfahren hat, kann es doch das Verhalten von SiO_2 nur ungenügend erklären. Die *Ostwald*sche Stufenregel, die man zur Erklärung der Diskrepanzen herangezogen hat, ist bei SiO_2 nicht anwendbar, weil die Umwandlungsreaktionen Cristobalit-Tridymit durch Fremdionen stimuliert und geleitet werden und sie deshalb thermodynamischen Betrachtungen nicht unterworfen werden können. Die Grenze zwischen gut erkennbaren oktaedrischen Cristobalitskeletten oder -dendriten, zu denen auch der als Entglasungsprodukt entstehende SiO_2-Pelz gehört, und den Spielarten der immer eindimensional fehlgeordneten Tridymite zieht Verf. so, daß bereits frühe Übergangsstadien von Christobalit in Tridymit zu den Tridymiten gerechnet werden. Verf. beschreibt die Erscheinungsformen von Quarz im Glas als Gemengerest und Kristallisationsprodukt, von Cristobalit aus Festkörperreaktion und Kristallisation und dessen Übergänge zu Tridymit und gibt zahlreiche Mikroaufnahmen. Die Ergebnisse der „Cristobalit-Tridymit-Abgrenzung" ändern wohlverstanden nichts an der praktischen Bedeutung der Tridymitformen, sie ändern nur etwas an den bisherigen theoretischen Vorstellungen und machen es leichter, das komplizierte Verhalten der Kieselsäure zu verstehen."
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Merker, L. und *H. Wondratschek* (Max-Planck-Inst. für Silikatforsch., Würzburg). **Einige Eigenschaften von Bleisilikatgläsern mit hohem Sulfatgehalt.** (Glastechn. Ber. **32**, 54–58, 1959.)

An SO_3-haltigen Bleisilikatgläsern, aus reinstem SiO_2, PbO und $PbSO_4$ erschmolzen, wurden Dichte, Wärmeausdehnung, Erweichungstemperatur, Oberflächenspannung und Lichtbrechung im Vergleich zu SO_3-freien Gläsern bestimmt. Obgleich man bei Gläsern gewohnt ist, daß einem höheren Ausdehnungskoeffizienten ein bei niedrigeren Temperaturen liegender Transformationsbereich entspricht, ergibt sich, daß die Zunahme des SO_3-Gehaltes eine Zunahme der Wärmeausdehnung und eine Erhöhung der Transformations- und Erweichungstemperatur bewirkt. Dieses abweichende Verhalten wird durch den Einbau von SO_4-Gruppen erklärt, die das Bindungs- und damit auch das Schwingungsverhalten der Teilchen im Glase ändern. Die Oberflächenspannung wird durch SO_3 nicht beeinflußt. Lichtbrechung und Dispersion nehmen mit zunehmendem Einbau von Sulfat ab. Die Molrefraktion ist innerhalb der Fehlergrenzen nur vom PbO-Gehalt abhängig; denn selbst reines $PbSiO_3$ und $PbSO_4$ (Anglesit) weichen nur wenig voneinander ab. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Brüche, E., K. Peter und *H. Poppa.* (Physikal. Lab., Mosbach/Baden). **Das Polieren von Glas. Teil V: Kompression und Elastizität von Glas.** (Glastechn. Ber. **31**, 341–348, 1958.)

Die in früheren Arbeiten der Verff. gegebenen Ansichten über den Poliervorgang als einer Aufeinanderfolge dreier Prozesse werden bestätigt: 1. Herausnahme von Schollen aus der Oberflächenschicht (Schleifen); 2. Schichtweises Abtragen des Oberflächengebirges bis unter die in die Tiefe gehenden Risse durch chemisch-mechanische Vorgänge; 3. Ausgleichen sehr feiner Rauhigkeiten durch Glasprodukte. – Das Wiederauftauchen von Polierkratzern beim Ätzen wird durch tiefgreifende Spannungsfelder gedeutet. – Entgegen den Folgerungen von *P, Joos* (Z. angew. Phys. **9**, 1957, 556), daß Glas an sich spröde ist und erst nach Wasseraufnahme elastisch wird, bestätigten Verff. die *Smekal*schen Anschauungen über die Glaselastizität als eine reelle Erscheinung.
E. Gruner (Mettlach/Saar)

Hinz, W. und *V. Havliček* (Inst. für angew. Silikatchemie der Deutschen Akad. der Wissensch., Berlin, und Institut für Elektrotechnik der Tschechoslowakischen Akad. der Wissensch., Prag, Tschechoslowakei). **Elektrische Oberflächenleit-**

mit einem Indiumgehalt unter 6% und bei Glühtemperaturen über 400° ergab sich ein parabolisches Zeitgesetz und eine exponentielle Temperaturabhängigkeit in guter Übereinstimmung mit der Formel von *F. N. Rhines*, zu deren Ableitung die Diffusion des Sauerstoffs durch die innere Oxydationszone als zeitbestimmender Faktor eingesetzt war. *F. Peters* (Hagen/W.)

Erdmann-Jesnitzer, F. u. *F. Günther* (Inst. f. Metallkunde u. Materialprüfung der Bergakademie Freiberg/Sa.) **Mikroradiographische Studien zum Walzvorgang.** (Z. Metallkde. **49**, 9–16, 1958.)

An Aluminiumlegierungen wurde mikroradiographisch die Ausrichtung in Walzrichtung und die Zerstörung eingelagerter Al_3Fe- und Al_3Ni-Kristalle untersucht. Verfolgt wurden Ausrichtung, Streckung und Zertrümmerung der eingelagerten nadelförmigen intermetallischen Verbindungen in Abhängigkeit von der Ausgangslage und dem Walzgrad bei Kalt- und Warmwalzung. Die Ergebnisse werden diskutiert. *F. Peters* (Hagen/W.)

Hahn, G. (Freiberg). **Die Oberflächenvergrößerung von Aluminium durch Ätzung.** (Metalloberfläche **13**, 72–75, 1959.)

Behandelt werden Verfahren der Oberflächenvergrößerung von Aluminiumfolien für Elektrolytkondensatoren. Da die mechanische Aufrauhung nicht den gestellten Anforderungen entspricht, wird die Rauhfolie durch chemische und elektrochemische Ätzung hergestellt. Die technisch möglichen Oberflächenvergrößerungen liegen bei beiden Verfahren zwischen 5 und 9. Aus dem Ätzverlust kann nicht auf den Ätzfaktor geschlossen werden. Ferner ist die Oberflächenvergrößerung von der physikalischen Beschaffenheit der Folie abhängig. *F. Peters* (Hagen/W.)

Hahn, R. u. *E. Kneller* (Max-Planck-Inst. für Metallforschung, Stuttgart). **Magnetische Eigenschaften und Ordnungsstruktur von Nickel-Mangan-Legierungen. II. Eigenschaftsänderungen in Einkristallen infolge plastischer Verformung.** (Z. Metallkde. **49**, 480–488, 1958.)

Das plastische Verhalten und die durch plastische Verformung sowie nachfolgende Erholung eintretenden Änderungen der magnetischen und elektrischen Eigenschaften von Nickel-Mangan-Einkristallen werden untersucht. Auf Grund der in einer früheren Arbeit gewonnenen Vorstellung von der Ordnungsstruktur der Kristalle können die experimentellen Ergebnisse im wesentlichen qualitativ und zum Teil auch quantitativ mit Hilfe der Versetzungstheorie gedeutet werden. *F. Peters* (Hagen/W.)

Henkel, H.-J. (Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckert-Werke A.G., Erlangen). **Die Erzeugung von Sperrschichten in Aluminiumantimonid nach dem Legierungsverfahren.** (Z. Metallkde. **50**, 51–53, 1959.)

Es wird gezeigt, daß AlSb durch Aufschmelzen von Aluminiumfolien kontraktiert werden kann. Setzt man einer Aluminiumfolie etwas Zink zu, so können mit diesem Verfahren Sperrschichten mit n-leitendem AlSb erzeugt werden. Gefügeuntersuchungen und Potentialmessungen ergeben für den p-n-Übergang die Grenze zwischen dem n-leitenden Ausgangsmaterial und der durch den Zinkgehalt der Elektrode p-leitend gewordenen Kristallisationszone. *F. Peters* (Hagen/W.)

Huber, K. u. *D. Laske* (Anorgan. Chem. Inst. d. Univ. Bern, Schweiz). **Die Oberfläche von Zink nach verschiedenartiger Vorbehandlung.** (Metalloberfläche **11**, 217–225, 1957.)

Deckschichten auf Zink, die sich an der Luft, im Wasser und in wäßrigen Lösungen bilden, werden elektronenmikroskopisch und diffraktographisch untersucht. Bei den letztgenannten Untersuchungen ist es wichtig, daß die Schichten nicht nur im streifenden Elektronenstrahl, der nur ein Bild der Schichtoberfläche gibt, sondern nach Isolierung auch im durchfallenden Strahl untersucht werden. Besondere Aufmerksamkeit wird der Vorbereitung der Metallproben gewidmet. Die Schichten bestehen, was den kristallinen Anteil betrifft, fast ausnahmslos aus Zinkoxyd, weisen jedoch nach dem angreifenden Milieu sehr verschiedenartige, aber reproduzierbare und charakteristische Strukturen auf. *F. Peters* (Hagen/W.)

Keller, H. (Frankfurt) u. *F. E. Faller* (Bonn). **Zur chemischen Oberflächenbehandlung von NE-Metallen.** (Metalloberfläche **12**, B 65–69, 1958.)

Über einige technisch interessante und in der Literatur bereits besprochene Verfahren zur chemischen Oberflächenbehandlung von NE-Metallen wird eine Übersicht gegeben. Der Mechanismus der Deckschichtbildung und die Eigenschaften und Verwertung von Deckschichten werden besprochen. *F. Peters* (Hagen).

Kieffer, R., K. Sedlatschek u. *H. Braun* (Metallwerk Plansee AG, Reutte/Tirol). **Gesinterte hochschmelzende Wolframlegierungen.** (Z. Metallkde. **49**, 18–24, 1958.)

Die Legierungen des Wolframs mit einigen Metallen der Gruppen IVa–VIIIa werden besprochen. Nach einer Literaturübersicht wird über qualitative Versuche an Wolframlegierungen mit 1–10% Zusatz von Titan, Zirkon und Chrom berichtet. Das bisher ungeklärte System Wolfram-Vanadin scheint ähnlich wie Molybdän-Chrom beschaffen zu sein. Die Systeme des Wolframs mit Niob und Tantal werden eingehender behandelt und die technologischen Eigenschaften der Legierungen bestimmt. *F. Peters* (Hagen/W.)

Oberhauser, F. M. (Leoben/Österreich). **Röntgenfeinstrukturuntersuchungen an Zunderschichten von Eisen-Aluminium-Sinterwerkstoffen.** (Z. Metallkde. **49**, 343–345, 1958.)

Feinstrukturuntersuchungen von Zunderschichten auf Eisen-Aluminium-Sintermetall ergaben, daß bei 1350° körnige Zunderschichten aus α-Fe_2O_3 vorliegen. Bei 1200° besteht der Zunder aus einer feinkörnigen Fe_3O_4-Zwischenschicht und einer Außenschicht aus α-Fe_2O_3 und Fe_3O_4. *F. Peters* (Hagen/W.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Orginalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

Demnächst erscheint:

Prinzipien des chemischen Gleichgewichts

Eine Thermodynamik für Chemiker und Chemie-Ingenieure

Von Prof. Dr. **K. Denbigh** (Edinburgh und Cambridge)

Autorisierte Übersetzung von Dr. **K. J. Oel** (Göttingen) · Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. **W. Jost** (Göttingen) · Etwa XIV, 480 Seiten mit 47 Abbildungen. 1959. Ganzleinen ca. DM 48,—

Aus dem Inhalt:

I. Die Grundlagen der Thermodynamik

1. Erster und zweiter Hauptsatz – 2. Hilfsfunktionen und Gleichgewichtsbedingungen

II. Reaktions- und Phasengleichgewichte

3. Thermodynamik der Gase – 4. Reaktionsgleichgewicht bei Gasen – 5. Die Phasenregel – 6. Phasengleichgewichte im Einkomponenten-System – 7. Allgemeine Eigenschaften der Lösungen und die Gleichung von Gibbs-Duhem – 8. Ideale Lösungen – 9. Nicht-ideale Lösungen – 10. Reaktionsgleichgewichte in Lösungen. Elektrolyte

III. Thermodynamik und Molekularstruktur der Materie

11. Die statistische Bedeutung von Entropie und freier Energie – 12. Die Zustandssumme für ein ideales Gas – 13. Ideale Kristalle und der dritte Hauptsatz – 14. Reguläre Lösungen und Adsorption – 15. Beziehungen zwischen chemischem Gleichgewicht und chemischer Kinetik.

Anhang: Lösung der Übungsaufgaben – Namen- und Sachregister

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

INTERNATIONALE UNION FÜR REINE UND ANGEWANDTE CHEMIE

I U P A C

KOMMISSION FÜR MAKROMOLEKÜLE

Internationales Symposium über Makromoleküle

vom 12.—16. Oktober 1959 in Wiesbaden

Arbeitsgebiete des Symposiums:

I. Physik makromolekularer Stoffe
II. Makromolekulare Stoffe in Lösung
III. Elementarvorgänge und Kinetik der Polyreaktionen
IV. Chemie organischer und anorganischer makromolekularer Stoffe
V. Makromolekulare Stoffe und Modelle

Anfragen erbeten an: Internationales Symposium über Makromoleküle, Dr. *W. Mauss*, Vorsitzender des Organisationskomitees, Wiesbaden-Biebrich, Kalle & Co., Rheingauer Straße 25.

FILED IN STACKS

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Georg-Voigt-Str. 1 oder
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-West, Schloßstr. 61.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken. Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Mit der Übergabe des Manuskripts überträgt der Verfasser dem Verlag auch das Recht, die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen seines Beitrages oder eines Teiles desselben nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens vom 14. 6. 1958 zu genehmigen. Diese Genehmigung bezieht sich nur auf die Herstellung von photomechanischen Vervielfältigungen in gewerblichen Unternehmen zum innerbetrieblichen Gebrauch. Das Abkommen sieht vor, daß 50% des Reinerlöses zu Gunsten eines Urheberfonds verbucht werden.
Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. Für jedes Photokopierblatt eines Beitrages oder Beitragsteiles aus dieser Zeitschrift ist eine Wertmarke von DM —,30 zu verwenden. Diese Wertmarken sind bei der Inkassostelle für Photokopiergebühren beim Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V., Frankfurt a. M., erhältlich. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 77 50 36 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany